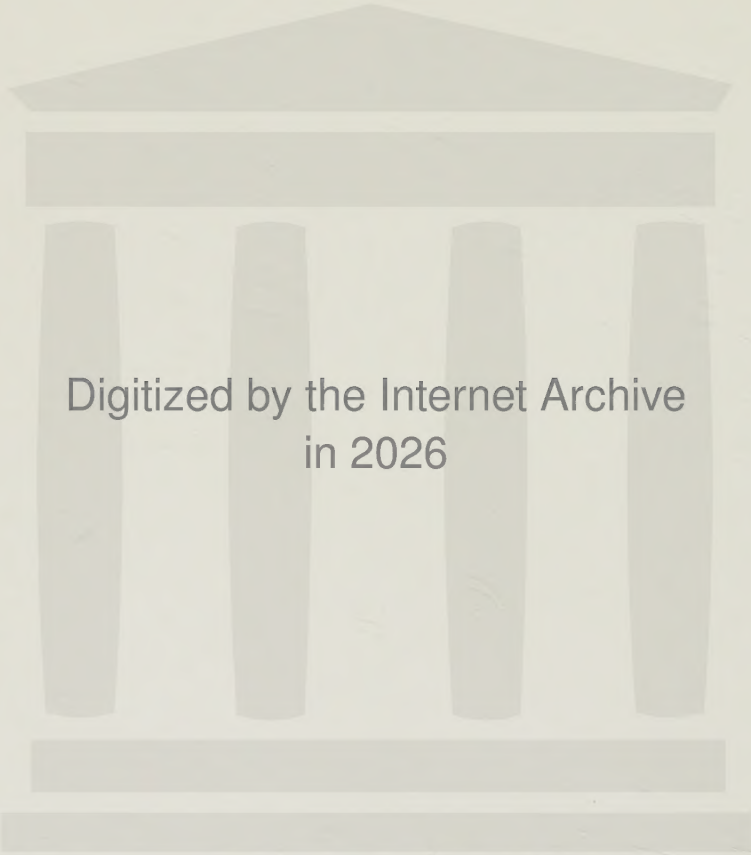


**ORBITALWECHSELWIRKUNGEN
IN VICINALEN POLYKETONEN UND
HETEROKUMULENEN**

Walter Strack

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554604_0057

ORBITALWECHSELWIRKUNGEN IN
VICINALEN-POLYKETONEN UND
HETEROKUMULENEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät für Chemie-Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Walter Strack
aus
Feilnbach

München

1973

Die Dissertation wurde der Fakultät zur
Beurteilung vorgelegt am Januar 1973



1. Berichterstatter: Prof. Dr. Wolfgang Beck
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. Heinrich Nöth
- Tag der mündlichen Prüfung: 7. Februar 1973

Die vorliegende Arbeit entstand auf Vorschlag und unter
Anleitung von

Dr. Jürgen Kroner

in der Zeit von September 1969 bis November 1972 am Institut
für Anorganische Chemie der Universität München.

Für die kollegiale Zusammenarbeit und viele anregende
Diskussionen mit Herrn Dr. Kroner bedanke ich mich herzlich.

Zu Dank verpflichtet bin ich den Herren Prof. Dr. Wolfgang
Beck und Prof. Dr. Heinrich Nöth für persönliche Förderung
und Überlassung eines Arbeitsplatzes.

Herrn Prof. Dr. Hans Bock (Frankfurt) danke ich sehr für die
Möglichkeit PE- und UV-Messungen durchzuführen.

Für die mir gewährte finanzielle Unterstützung danke ich dem
Bayerischen Staatsministerium für Unterricht und Kultus, für
die Förderung der Untersuchungen im Rahmen des Schwerpunkt-
programms "Theoretische Chemie" der Deutschen Forschungsgemein-
schaft.

Schließlich spreche ich dem Leibniz-Rechenzentrum der
Bayerischen Akademie der Wissenschaften meinen Dank aus für
die großzügige Überlassung von Rechenzeit, wodurch die
Erstellung der Arbeit überhaupt ermöglicht wurde.

INHALTSVERZEICHNIS

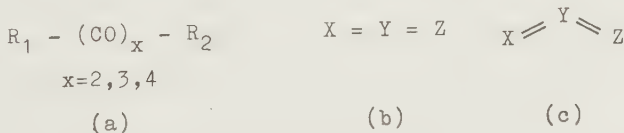
1.	Einleitung	1
2.	CNDO/2- und MINDO/2-Rechnungen zur Geometrie und Orbitalreihenfolge in 1.2-Diketonen .	5
2.1	Problemstellung	5
2.2	Quantenchemische Näherungsrechnungen . .	7
2.3	Geometrie	11
2.4	Photoelektronen(PE)-Spektren	15
	Literatur	28
3.	Geometrie und n-Ionisierungsenergien alkyl- substituierter Triketone	32
	Literatur	38
4.	Geometrie und n-Ionisierungsenergien von Tri- und Tetraketonen	40
4.1	Einleitung	41
4.2	Rechenverfahren	41
4.3	Geometrie dialkylsubstituierter Tri- und Tetraketone	43
4.4	Photoelektronen(PE)-Spektren von Tri- und Tetraketonen	54
	Literatur	65
5.	Absorptionsspektren dialkyl- und arylalkyl- substituierter Triketone	68

5.1	Dialkylsubstituierte Triketone	68
5.2	Ergebnisse der Rechnung und Interpretation der Spektren	71
5.3	Arylalkylsubstituierte Triketone	75
	Literatur	77
6.	Beschreibung der Versuche	78
6.1	Mess- und Analysenmethoden	78
6.2	Darstellung von Dialkyl- und Arylalkyl-1.2- Diketonen	78
6.3	Darstellung von Dialkyl- und Arylalkyl-1.2.3- Tri- und -1.2.3.4-Tetraketonen	79
	Literatur	87
7.	Zur Elektronenstruktur der Thiokumulene	89
7.1	Experimenteller Teil	93
7.2	Diskussion der Ergebnisse	98
	Literatur	114
8.	Grund- und Anregungszustände kumulierter π -Systeme mit Kohlenstoff als Zentralatom	117
8.1	Allen und Tetramethylallen	119
8.2	Keten und Dimethylketen	126
8.3	Kohlendioxid, Kohlenoxisulfid und Schwefel- kohlenstoff	131
8.4	Alkylisocyanat, Alkylisothiocyanat und Dialkylcarbodiimid	142
8.5	Der Parameter K_{π} im modifizierten CNDO-CI- Verfahren	150
	Literatur	153
9.	Zusammenfassung	157

1. Einleitung

ORBITALWECHSELWIRKUNGEN IN VICINALEN POLYKETONEN UND HETEROKUMULENEN

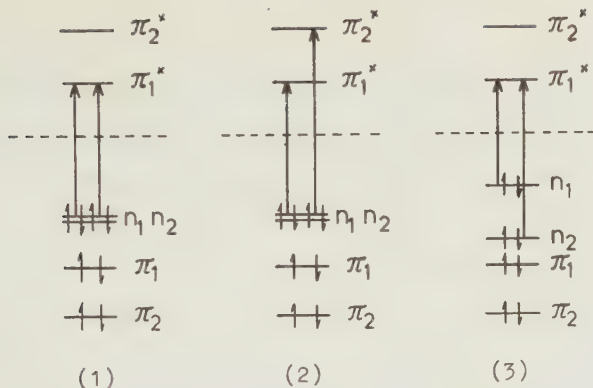
Die in den letzten Jahren entwickelte neue Methode der Photoelektronen(PE)-Spektroskopie erweist sich in steigendem Maß als wertvolles Hilfsmittel für ein Verständnis von Moleküleigenschaften. So liefern die durch Bandenanalyse erhältlichen Informationen vielfältige Aussagen über Energiezustände, Substituenteneffekte auf einzelne Molekülorbitale, Bindungs- und Geometrieerscheinungen und zur Reaktivität. Voraussetzung hierfür ist jedoch eine möglichst umfassende "Kenntnis" der den jeweiligen Ionisierungen zugrundeliegenden Molekülorbitale. Nur in sehr einfachen Fällen reichen rein qualitative Vorstellungen (z.B. Walsh-Regeln) für eine Interpretation aus; häufig ist man auf semiquantitative Modelle der Quantenchemie angewiesen. Die PE- und UV-spektroskopischen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit gelten den Verbindungsklassen der vicinalen Polyketone (a) sowie linearen und gewinkelten Heterokumulenen (b), (c),



in denen jeweils "freie" oder nichtbindende (n-) Elektronenpaare die Moleküleigenschaften vor allem im Bereich niedriger Ionisierungs- und Anregungsenergien wesentlich bestimmen. Aus den

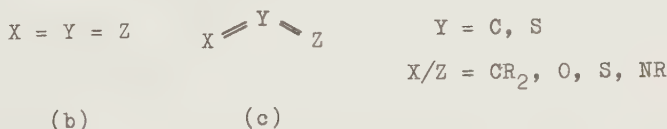
bei Variation der Zahl verknüpfter CO-Gruppen sowie der Substituenten R_1 , R_2 in Di-, Tri- und Tetraketonen resultierenden Bandenverschiebungen waren Aufschlüsse über Art und Größe von n/n - und π/π -Wechselwirkungen sowie über eine Delokalisierung "freier" Elektronenpaare über das σ -Gerüst (n/σ) zu erwarten. Voraussetzung für eine möglichst quantitative Reproduktion numerischer Ionisierungsenergiewerte durch quantenchemische Modelle ist eine Kenntnis der zugrundeliegenden Molekülgeometrie. Da für Tri- und Tetraketone bislang keine Strukturdaten aus Elektronenbeugungs- oder Röntgenstrukturuntersuchungen bekannt sind, wurde versucht, durch Minimisierung der Gesamtenergie in Funktion der Verdrillungswinkel der einzelnen Carbonylgruppen gegeneinander, Anhaltspunkte über bevorzugte Konformationen zu gewinnen. Hierzu waren zunächst zahlreiche Versuche notwendig, geeignete quantenchemische Näherungsmodelle zu finden, die gleichzeitig eine Berechnung von Rotationsschwellen und eine zuverlässige Wiedergabe von Ionisierungsenergien gestatten.

Nicht nur die Grundzustandseigenschaften der Polyketone sind lediglich unzureichend bekannt; auch bezüglich der Deutung der Anregungsenergien liegen kaum zuverlässige Aussagen vor. So differieren z.B. Literaturinterpretationen des UV-Spektrums von Diacetyl sehr wesentlich. Die für den langwelligen Absorptionsbereich in (1) - (3) skizzierten Möglichkeiten reichen von n_1/n_2 -Entartung und Anregung in $\pi_1^{*}(1)$ oder π_1^{*} und $\pi_2^{*}(2)$ bis zur Anregung aus stark aufgespaltenen n_1 -/ n_2 -Orbitalen in $\pi_1^{*}(3)$.



Methodisch ergänzen sich hier die PE- und UV-Spektroskopie, da beide Aussagen über n/n -Wechselwirkungen und vorliegende Orbitalreihenfolgen liefern.

Im zweiten Teil der Arbeit werden zahlreiche lineare und gewinkelte Heterokumulene (b) und (c)



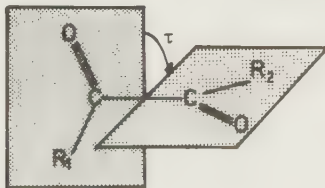
auf Wechselwirkungsmöglichkeiten über das sp - oder sp^2 -hybridisierte Zentralatom Y hin untersucht. Insbesondere sollten damit Einblicke in die Funktion der formalen freien Elektronenpaare von X/Z und deren Kombinationsmöglichkeiten im Rahmen von Dreizentren- π -Wechselwirkungen gewonnen werden. Qualitativ sollte dies durch ein einfaches "Baukastenprinzip" durch Kopplung von Teilchromophoren, quantitativ nur durch Modellrechnungen erreichbar sein. Leider erweisen sich - abgesehen von aufwendigen ab initio-Rechnungen - die meisten Rechenverfahren als ungenügend für eine semiquantitative Wiedergabe von Ionisierungs- und Anregungsenergien. Aus diesem Grund wurde versucht das bei der

Berechnung von Polyketonen erfolgreiche modifizierte CNDO-CI-Verfahren auch auf kleine Moleküle mit orthogonalen π -Systemen anzuwenden, die bei Anregung häufig drastischen Geometrieänderungen unterliegen. Darüberhinaus sind für Y oder X/Z = S zusätzlich d-Orbitaleffekte auf Eigenschaften des Grund- und Anregungszustandes zu erwarten. Hierzu wurden jeweils Gasphasen-Vakuum-UV-Spektren im Bereich $< 80000 \text{ cm}^{-1}$ an einem Zweistrahl-spektrographen, sowie Röntgenphotoelektronen (ESCA)- und — soweit nicht bekannt — PE-Spektren der verschiedenen Derivate aufgenommen und mithilfe von Modellrechnungen interpretiert.

2. CNDO/2- UND MINDO/2-RECHNUNGEN ZUR GEOMETRIE UND ORBITALREIHENFOLGE IN 1,2-DIKETONEN

2.1 Problemstellung

Unterschiedliche sterische Hinderungen der trans- und coplanaren Anordnung des 1,2-Dicarbonylsystems bei Variation der Reste $R_{1,2}$ ($=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, C_6H_5) sollten die Eigenschaften der Grund- und Anregungszustände von Diketonen in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel τ charakteristisch ändern (1).



Dies wird durch UV-Untersuchungen in Lösung ¹⁻⁸ und kristallinem Zustand ⁹, Fluoreszenzspektren ¹⁰, Kerr-Effekt-Messungen ^{11,12}, Solvatochromie ¹³ und quantenchemischen Näherungsrechnungen zur Interpretation von π -Ionisierungsenergien, UV- und ESR-Spektren sowie optischer Aktivität ¹⁴ gestützt. Tabelle 1 enthält einige zumeist aus Röntgenstrukturanalysen stammende τ -Angaben (vgl. (1)).

$R_1-(CO)_2-R_2$			Lit.	τ
H	H	Glyoxal	1, 11, 15	0°
Cl	Cl	Oxalylchlorid	16	~0°
Br	Br	Oxalylbromid	16	~0°
CH ₃ O	CH ₃ O	Oxalsäuredimethylester	17	0°
OH	OH	Oxalsäure	17	0-30°
NH ₂	NH ₂	Oxamid	17	0°
CH ₃	CH ₃	Diacetyl	12, 17, 18	0-50°
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Benzil	12, 17-21	83-90°

Tab.1. Verdrillungswinkel τ einiger 1.2-Dicarbonylverbindungen

In einem systematischen Vergleich ²² wurden die Aussagemöglichkeiten verschiedener semiempirischer Verfahren (EHT ²³, INDO ²⁴, CNDO ²⁴⁻²⁹, MINDO ³⁰) bezüglich der Rotationsschwellen und Orbitalenergien einfacher π -Systeme wie Glyoxal, Diacetyl, Butadien und 2.3-Dimethylbutadien untersucht. Demnach eignet sich von den in verschiedenen Parametrisierungen angewandten Modellen nur das MINDO ³⁰- und das modifizierte CNDO-Verfahren ³¹ zur Berechnung von Orbitalenergien. Unter der Voraussetzung der

Gültigkeit von Koopmans' Theorem ³² lassen sich diese mit photoelektronenspektroskopisch bestimmten vertikalen Ionisierungsenergien auch numerisch befriedigend korrelieren. Für Berechnungen von Koformationsunterschieden und Minimumswinkel erwies sich dagegen nur das MINDO- ³⁰ und das ursprüngliche CNDO-Verfahren ²⁴⁻²⁹ als vorteilhaft.

Durch Variation der Substituenten $R_{1,2}$ des 1.2-Dicarbonylsystems (1) soll im folgenden die Wechselwirkung "freier" n-Elektronenpaare und ihre Delokalisierung über das σ -Gerüst photoelektronenspektroskopisch sowie durch geeignete quantenchemische Näherungsrechnungen untersucht werden. Für Phenylalkyldiketone sollten sich überdies spektroskopische und theoretische Anhaltspunkte bezüglich verdrillter Konformationen gewinnen lassen.

2.2 Quantenchemische Näherungsrechnungen

Einleitend seien einige grundsätzliche Bemerkungen über die in der Literatur ³³ ausführlich referierten Rechenverfahren angebracht.

Die verwendeten CNDO/2 (" Complete Neglect of Differential Overlap ") ²⁴⁻²⁹ - und MINDO/1- bzw. MINDO/2 (" Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap ") ³⁰ -Modelle basieren auf der erweiterten HMO-Methode (EHT, " Extended Hückel Theory ") ²³. Im Gegensatz zum Einelektronen-EHT-Verfahren werden in den genannten ZDO (" Zero Differential Overlap ") -Verfahren die Einelektronenabstoßungsterme der zeitunabhängigen Schrödingergleichung empirisch mitberücksichtigt:

$$H\psi_i = E_i \psi_i \quad (2)$$

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) - \sum_i \sum_m \frac{Z_m e^2}{r_{im}} + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3)$$

Die EHT-Diagonalelemente der Hamilton-Matrix entsprechen üblicherweise s-, p- und d-Valenzionisierungspotentialen $H_{\mu\mu}$ der Zentren μ , Nebendiagonalelemente $H_{\mu\nu}$ errechnen sich nach WOLFSBERG, HELMHOLZ³⁴ und MULLIKEN³⁵ mit einem Proportionalitätsfaktor K (=1.75) und den Überlappungsintegralen $S_{\mu\nu}$ nach (4)

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{2} K (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) S_{\mu\nu} \quad (4)$$

Im CNDO/2-Verfahren werden aus einer vorgeschalteten EHT-Rechnung erhaltene Ladungsdichten $P_{\mu\mu}$ und Bindungsordnungen $P_{\mu\nu}$ in die Hartree-Fock-Matrix (5) eingesetzt und diagonalisiert. Der Iterationscyclus wird bis zur Selbstkonsistenz durchlaufen.

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) + [(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1)\chi_{AA}] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B)\chi_{AB} \quad (5)$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\beta_A^{\circ} + \beta_B^{\circ}) S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \chi_{AB} \quad (6)$$

Die verwendeten CNDO/2-Parameter basieren auf Angaben von JAFFE³¹ und POPLÉ²⁴⁻²⁹, die Gamma-Beziehungen auf Vorschlägen von OHNO³⁶ und Roothaan³⁷. Sie sollen im folgenden mit (J/O) und (P/R) abgekürzt werden.

Das ursprüngliche CNDO-Verfahren wurde von DEL BENE und JAFFE³¹ im Ansatz für die Nebendiagonalelemente der Hartree-Fock-Matrix

Matrix dahingehend variiert, daß der dem Resonanzintegral in der einfachen HMO-Theorie entsprechende Term $\frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0)S_{\mu\nu}$, über einen empirischen Parameter K_π aufgespalten wird:

$$\beta_{\mu\nu}^\sigma = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0)S_{\mu\nu} \quad \beta_{\mu\nu}^\pi = \frac{1}{2}K_\pi(\beta_A^0 + \beta_B^0)S_{\mu\nu} \quad (7)$$

Dieser Faktor K_π , nach DEL BENE und JAFFÉ an einer Reihe von π -Systemen zu 0.585 parametrisiert, führt zu einer Entmischung von σ - und π -Orbitalen sowie einer Reduzierung der π -Aufspaltung. Zweizentrenintegrale γ_{AB} wurden im Rahmen dieser Arbeit abweichend nach OHNO³⁶

$$\gamma_{AB} = \frac{14.3997}{\sqrt{\left[\frac{28.7994}{\gamma_{AA} + \gamma_{BB}} \right]^2 + r_{AB}^2}} \quad (8)$$

über empirisch festgelegte Einzentrenintegrale γ_{AA} (Tab.2) berechnet.

Atom	Exponent	VSIP(s)	VSIP(p)	β_A (J/O)	β_A (P/R)	γ_{AA} (J/O)	γ_{AA} (P/R)	K_π (J/O)	K_π (P/R)
H	1.200	- 7.176	-	-12.0	- 9.0	12.85	20.40		
C	1.625	-14.051	-5.572	-17.0	-21.0	11.11	16.06	0.585	1.0
O	2.275	-25.390	-9.111	-45.0	-31.0	13.00	22.48	0.585	1.0

Tab.2. CNDO-Parameter

Im CNDO- und MINDO-Verfahren kann die Gesamtenergie als Summe von elektronischer Energie und einem Kern-Kern-Abstoßungsterm dargestellt werden:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{CNDO}) \quad (9)$$

$$E = - \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_A \sum_B Z_A Z_B \gamma_{AB} \quad (\text{MINDO}) \quad (10)$$

Z_A ist die Kernladungszahl an Atom A und R_{AB} der interatomare Abstand. $H_{\mu\nu}$ stellt das Einelektronenmatrixelement zwischen Atomorbitalen μ und ν dar und summiert die kinetische Energie und die Kern-Kern-Anziehungsenergie. $F_{\mu\nu}$, das Matrixelement des Zweielektronenoperators, enthält die Summe der Austausch- und Coulomb-Energien. Das Element $P_{\mu\nu}$ entstammt der Bindungsordnungs-Elektronendichte-Matrix und ist definiert als Summe über die Koeffizientenprodukte $c_{\mu}c_{\nu}$ aller besetzten Molekülorbitale:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\text{bes.}} c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (11)$$

Das Diagonalelement $P_{\mu\mu}$ stellt somit die Gesamtelektronendichte am Atomorbital μ dar.

Die Gesamtenergie (9) bzw. (10) läßt sich nach GORDON³⁸ in eine Summe von Ein- und Zweizentrenbeiträge

$$E = \sum_A E_A + \sum_{A \neq B} E_{AB} \quad (12)$$

mit (13) als Beitrag des Atoms A zerlegen:

$$E_A = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^A (P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2) \gamma_{AA} \quad (13)$$

Der zweite Summenterm in (12) läßt sich noch weiter separieren in:

$$E_{AB}^{(1)} = 2 \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \beta_{AB}^0 \quad (14)$$

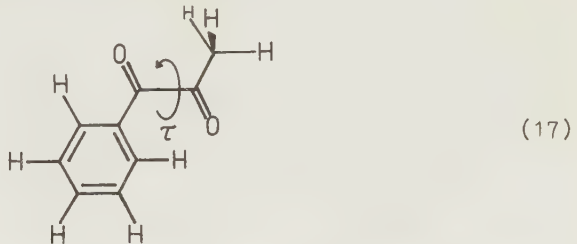
$$E_{AB}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu}^2 \gamma_{AB} \quad (15)$$

$$E_{AB}^{(3)} = (P_{AA} P_{BB} - P_{AA} Z_B - P_{BB} Z_A) \gamma_{AB} + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (16)$$

Diese Aufspaltung der Gesamtenergie in Teilbeträge erweist sich als besonders nützlich für eine Diskussion von Rotationsschwellen.

2.3 Geometrie

Voraussetzung für eine Interpretation der Photoelektronen(PE)-Spektren von 1,2-Diketonen ist eine Kenntnis der bevorzugten Konformationen. Leider sind bislang für Phenylalkyldiketone keine Strukturangaben bekannt. Aus diesem Grunde wurde die Phenylmethylverbindung, der einfachste Vertreter arylalkyl-substituierter Diketone, als Modell zum Studium sterischer Hinderung in 1,2-Diketonen herangezogen (17).



Bei Planarität des Molekülgerüsts erweist sich eine relativ zur B-ständigen Carbonylgruppe gestaffelte Einstellung der Methylwasserstoffatome nach Modellrechnungen als energetisch bevorzugt. Im Rahmen einer Minimisierung der Gesamtenergie nach dem Diederwinkel τ wurde die Planarität innerhalb der Aroyl- sowie die Einstellung der Methylgruppe innerhalb der Acetylgruppe beibehalten. Die eingesetzten Abstände und Bindungswinkel (Tab.3) entsprechen Angaben für Diacetyl ¹⁷ und Benzil ²¹.

$C_6H_5-CO-CO-CH_3$						
C-C	C=O	C-CH ₃	C _{ar} -C	C _{ar} -C _{ar}	C _{ar} -H	C-H
1.47	1.21	1.54	1.48	1.39	1.08	1.09
$\angle C-C=O$		$\angle C_{ar}-C-C$		$\angle C-C-CH_3$		$\angle C-C-H$
113.0		120.0		114.5		109.5

Tab.3. Bindungsabstände (Å) und Winkel (°)

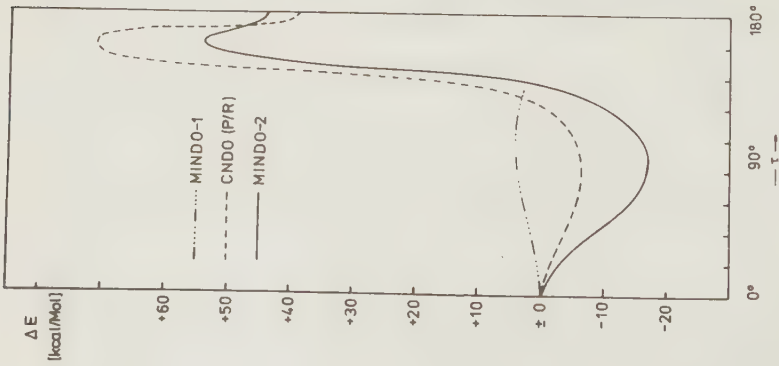


Abb. 1a

Änderung der Gesamtenergie in Funktion von τ

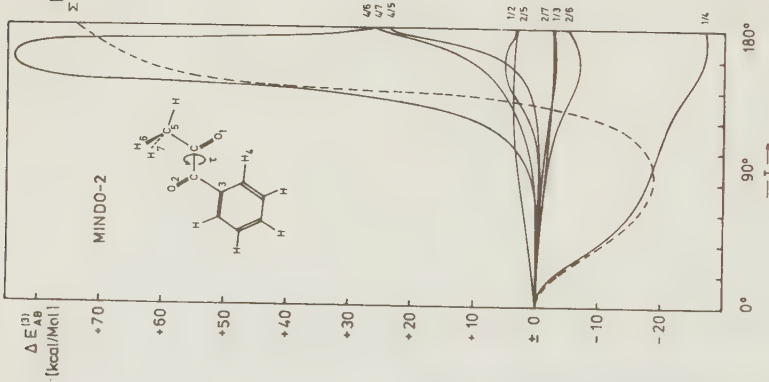


Abb. 1b

Energieaufspaltung von $E_{AB}^{(3)}$ in Funktion von τ

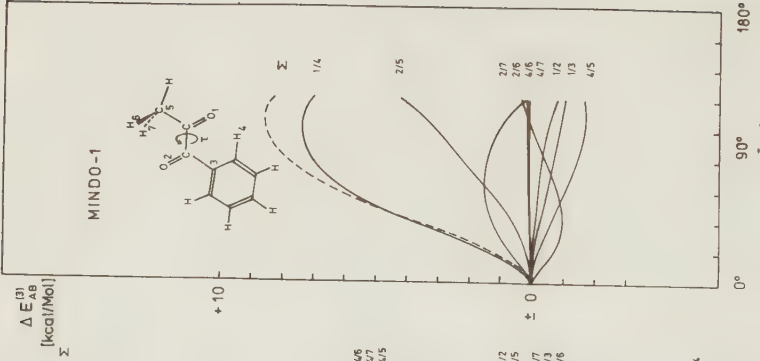


Abb. 1c

Energieaufspaltung von $E_{AB}^{(3)}$ in Funktion von τ

Der Diederwinkel τ errechnet sich für $C_6H_5(CO)_2CH_3$ (17) im MINDO/1-Verfahren zu $\pm 0^\circ$ (trans), im CNDO-(P/R)- und MINDO/2-Modell übereinstimmend zu $\sim 80^\circ$ aus der trans-Lage (Abb.1a). Ein Vergleich mit Röntgenstrukturangaben für Benzil ²¹, die $\tau = 83^\circ$ bezogen auf die trans-Lage ($\tau = 0^\circ$) ergeben, spricht gegen die vom MINDO/1-Verfahren geforderte Planarität des Phenylmethyldiketons. In beiden Verbindungen sollte die sterische Wechselwirkung der o-Wasserstoffatome des Phenylkerns mit den Sauerstoffatomen der Acetyl- bzw. Benzoylgruppe Ursache für eine Verdrillung aus der planaren trans-Lage sein. Die $E_{AB}^{(3)}$ -Energieaufspaltung in Atom-Atom-Beiträge (Abb.1c) demonstriert, daß das MINDO/1-Verfahren - wie zahlreiche semiempirische Modelle - eine cyclische Struktur unter Ein-schluß von H_4 und O_1 bevorzugt. Dementsprechend führt eine Abstandsvergrößerung $H_4 \cdots O_1$ durch τ -Zunahme zu einer unverständlichen Destabilisierung der $E_{AB}^{(3)}$ -Wechselwirkungsenergie (vgl.(16)). Die übrigen zur Gesamtenergie beitragenden Terme E_A (13), $E_{AB}^{(1)}$ (14) und $E_{AB}^{(2)}$ (15) sind für eine Diskussion der sterischen Hinderungen von geringerer Bedeutung als der Beitrag der elektrostatischen Wechselwirkung $E_{AB}^{(3)}$, der weitgehend den winkelabhängigen Verlauf der Gesamtenergie bestimmt. Anzumerken ist, daß auch nach Kalottenmodellabschätzungen bei $\tau = 0^\circ$ beträchtliche sterische Hinderungen zu erwarten sind.

Eine bessere theoretische Berücksichtigung eng benachbarter Atome war Anlaß für eine Modifizierung des MINDO/1-Verfahrens durch DEWAR und Mitarbeiter ³⁰ (MINDO/2). Während im MINDO/1 die Kern-Kern-Abstoßung $V_{\mu\nu}^c$ über alle interatomaren Abstände $r_{\mu\nu}$ der Elektronen-Elektronen-Abstoßung $V_{\mu\nu}^e$ gleich-

gesetzt wird, was bei Variation eines Diederwinkels zur Bevorzugung von Konformeren mit kleinstmöglichen Abständen führt, erfolgt im MINDO/2 eine Korrektur, die einen steileren Verlauf der Abstoßungsfunktion im Bereich kleinerer $r_{\mu\nu}$ garantiert:

$$\begin{aligned}
 v_{\mu\nu}^c &= v_{\mu\nu}^e + (Z_\mu Z_\nu e^2 / r_{\mu\nu} - v_{\mu\nu}^e) f(r_{\mu\nu}) \\
 r_{\mu\nu} \rightarrow \infty: f(r_{\mu\nu}) &\rightarrow 0 \\
 r_{\mu\nu} \rightarrow 0: f(r_{\mu\nu}) &\rightarrow 1
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

Abb.1b enthält zusätzlich den Verlauf der MINDO/2- $E_{AB}^{(3)}$ -Energien für die einzelnen interatomaren Wechselwirkungen in Funktion vom Verdrillungswinkel τ . Mit Abweichungen aus der planaren trans-Lage wird die $H_4 \cdots O_1$ -Abstoßung erwartungsgemäß geringer. Die gestrichelt angegebene Resultierende ($\sum E_{AB}^{(3)}$ aller interatomarer $E_{AB}^{(3)}$ -Wechselwirkungen zeigt ferner, daß die $H_4 \cdots O_1$ -Abstoßung gemäß den qualitativen Erwartungen die Minimumslage weitgehend bestimmt. Addition von $\sum E_A$, $\sum E_{AB}^{(1)}$ und $\sum E_{AB}^{(2)}$ führt zu keinen wesentlichen Änderungen (vgl. Abb.1a).

Unter den einschränkenden Bedingungen des starren Rotors³⁹ sowie der aus Röntgenstrukturdaten des Benzils übernommenen Koplanarität zwischen Phenylring und α -Carbonylgruppe resultiert somit nach MINDO/2- und CNDO/2-Modellrechnungen (vgl. Abb.1a) ein um $\sim 80^\circ$ verdrilltes Dicarboxylsystem (vgl. Benzil = 83° ²¹). Die Einstellung einer cis-Konformation ist durch starke sterische Abstoßungen zwischen dem α -Phenylwasserstoff (H_4) und der Methylgruppe (C_5 , H_6 , H_7) energetisch benachteiligt. Dies erklärt die beträchtlichen cis-trans-Energie-

differenzen von -38.6 kcal/Mol (CNDO/2) bzw. -43.6 kcal/Mol (MINDO/2) ⁴⁰. Wenn auch diesen relativ gut übereinstimmenden Absolutwerten ohne experimentelle Anhaltspunkte nur bedingt Wert beizumessen ist, erscheint doch eine sterisch fixierte verdrillte Konformation wesentlich begünstigt. Zum Vergleich sei die zu -3.2 kcal/Mol experimentell bestimmte Energiedifferenz der cis-trans-Konformeren des Glyoxals ⁴¹ angeführt, die freie Rotierbarkeit der Carbonylgruppen beweist.

2.4 Photoelektronen(PE)-Spektren

Freie n-Elektronenpaare in Diketonen sollten aufgrund der relativ großen interatomaren O...O-Abstände (z.B. trans-Glyoxal: $d_{O...O}=3.43 \text{ \AA}$, cis-Glyoxal: $d_{O...O}=2.76 \text{ \AA}$) sowie der dadurch bedingten geringen Überlappung (trans-Glyoxal: $S_{O...O}=0.0012$, cis-Glyoxal: $S_{O...O}=0.0091$) keine nennenswerten "through space"-Wechselwirkungen aufweisen. In den PE- und UV-Spektren ⁴² würde sich dies am Fehlen einer n_1/n_2 -Bandenaufspaltung erkennen lassen. Entgegen den Erwartungen werden jedoch in den PE-Spektren der 1.2-Diketone (Abb.2 und 3) jeweils zwei vorgelagerte Banden registriert, die nach Bandentyp, substituentenabhängiger Verschiebung sowie an Hand von Modellrechnungen eindeutig als wohlseparierte n_1 - und n_2 -Ionisierungen klassifiziert werden können.

Ursache dieser in Diketonen mit $\Delta n_1/n_2$ 1.5-1.9 eV beträchtlichen Aufspaltung von n-Orbitalen ist nach Hoffmann und Mitarbeitern ⁴³ eine Wechselwirkung dieser "freien" Elektronenpaare mit geeigneten σ -Gerüstorbitalen nach einem "through bond"-Mechanismus (Abb.4). Durch symmetriegerechte Mischung

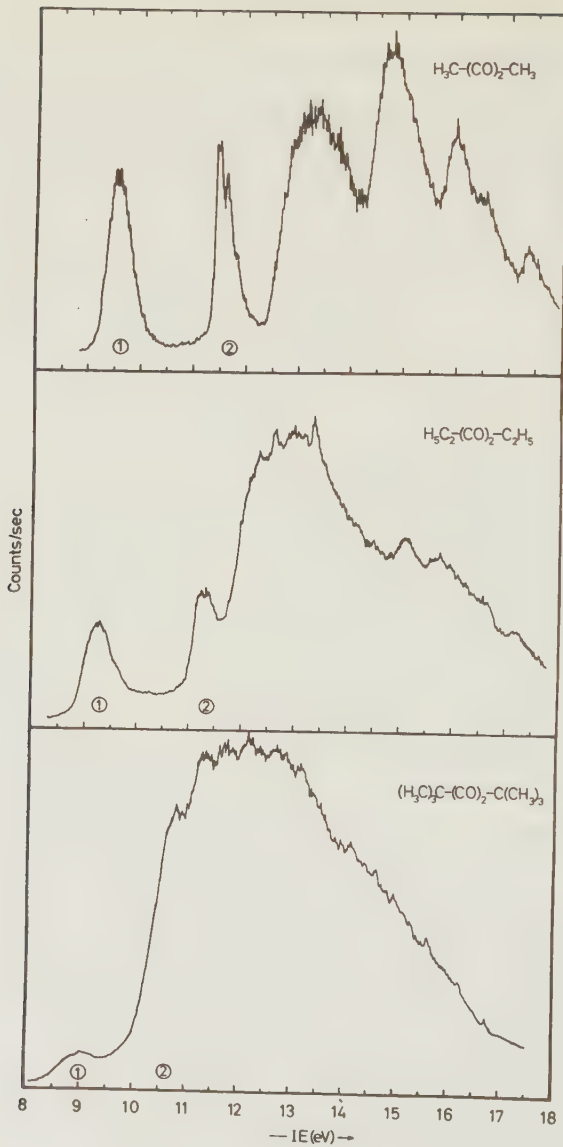


Abb.2. PE-Spektren von Dialkyldiketonen

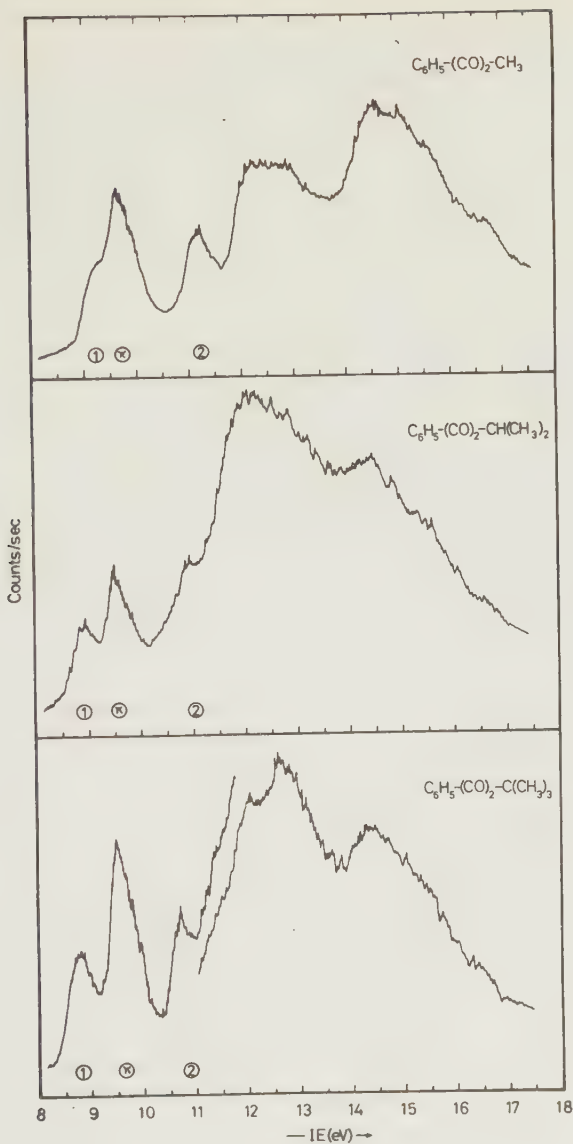


Abb.3. PE-Spektren von Phenylalkyldiketonen

$R_1 - (CO)_2 - R_2$					
$R_1 = R_2 = CH_3$	C_2H_5	$C(CH_3)_3$	$R_1 = C_6H_5, R_2 = CH_3$	$CH(CH_3)_2$	$C(CH_3)_3$
n_1	9.53	9.28	9.03	8.90	8.76
				9.46	9.45
n_2	11.45	11.28	10.82	10.9	10.66
				11.41	11.46
	13.12	12.28	11.38	12.06	12.04
	13.35	12.60	11.72	12.50	12.54
	13.71	12.98	12.18	12.81	14.24
	14.73	13.43	12.73	13.18	15.00
	15.93	15.08	13.21	14.40	
	16.52	15.8	14.17	14.78	
	17.31	16.55			
$\Delta n_1/n_2=1.93$	2.00	1.79	2.20	2.51	1.90

Tab.4. Vertikale Ionisierungsenergien IE_v (eV) von Dialkyl- und Phenylalkyldiketonen

der symmetrischen (n_+) und antisymmetrischen (n_-) n-Linear-kombinationen, die ohne "through space"-Wechselwirkung entartet vorliegen sollten, mit tieferliegenden CC- σ -Gerüst-orbitalen, resultiert das in Abb.4 gezeigte Aufspaltungsschema eines 1.2-Diketons. Das höchste besetzte $n_1(a_g)$ -Orbital

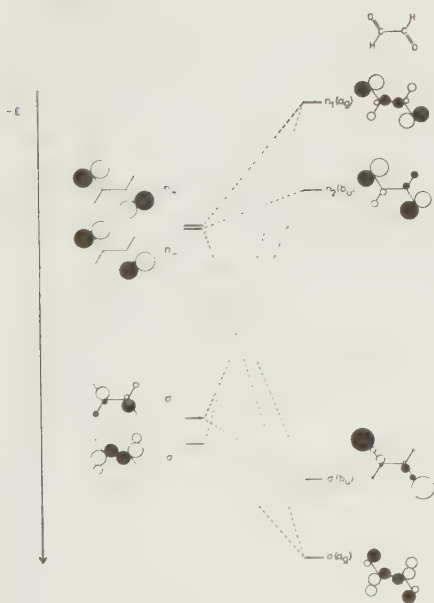


Abb.4. "Through bond"-Wechselwirkung "freier" n_O -Elektronen-paare in 1.2-Diketonen

wird hierbei durch antibin-dende Wechselwirkung (n_+/σ_{CC}) deutlich destabilisiert, während $n_2(b_u)$ aufgrund besserer Lokalisierung der Sauerstoffelektronenpaare und geringerer σ -Gerüstanteile nur wenig angehoben wird. Die zugehörigen tieferliegen-den MO's mit vorherrschenden σ -Gerüstbeiträgen werden durch bindende Wechselwirkungen (n/σ_{CC}) demgemäß stabilisiert. Anzumerken ist, daß im Gegen-satz zum einfachen qualitati-ven "through bond"-Konzept auch eine Beimischung von σ_{CO} -Anteilen nicht zu vernach-lässigen ist. Dies zeigen die Koeffizientenbeiträge des auf

modifizierten CNDO-Rechnungen beruhenden Aufspaltungsschemas (Abb.4), in welchem die angegebenen Atomorbitalradien den rela-tiven Größen der errechneten Eigenvektoren entsprechen.

In Abb.5 und 6 sind die nach diesem Modell berechneten Eigenwerte und -vektoren unter Berücksichtigung von Koopmans' Theorem ³² den PE-Spektren des Glyoxals und Diacetyls gegenübergestellt (vgl. auch ²²). Hierbei wurde für die Orbitalenergien eine übliche Korrektur von 1.5 eV vorgenommen ⁴⁴.

Der Vergleich von PE-Spektren und berechneten Orbitalenergien einfacher Diketone zeigt, daß modifizierte CNDO-Rechnungen nicht nur die beobachtete n_1/n_2 -Aufspaltung gut wiedergeben, sondern auch die wesentlichen Banden im Bereich höherer Ionisierungsenergien reproduzieren. So folgen im Anschluß an die beiden n-Ionisierungen jeweils zwei π -Orbitale (π_1, π_2) deren Aufspaltung $\Delta b_g/a_u$ - gemäß den Erwartungen einfacher Störungstheorie - aufgrund der unterschiedlichen AO-Koeffizientenbeiträge am substituierten Carbonylkohlenstoff bei Einführung zweier Methylgruppen von 2.01 eV (Glyoxal) auf ~ 1.60 eV (Diacetyl) abnimmt. Eine Zuordnung der vielfältigen Gerüstionisierungen bereitet jedoch Schwierigkeiten.

Den Effekt einer Substitution am Dicarbonsystem durch verschiedenartige Alkylgruppen ($R_1=R_2=CH_3, C_2H_5, C(CH_3)_3; R_1=C_6H_5, R_2=CH_3, CH(CH_3)_2, C(CH_3)_3$) zeigen die PE-Spektren der Abb.2 und 3. Mit zunehmender Vergrößerung der Alkylgruppen und einem damit verstärkten induktiven Donatoreffekt werden die n_1 - und n_2 -Ionisierungen in der Reihe der Dialkyl- und Phenylalkyldiketon-Reihe verringert (Tab.4). In der gleichen Sequenz sinkt die Intensität der ersten Bande bei gleichzeitiger Verbreiterung. Da die Bandenschärfe bei zunehmender Delokalisierung abnimmt, sollten in Diketonen (vgl. Glyoxal-PE-Spektrum in Abb.5) die

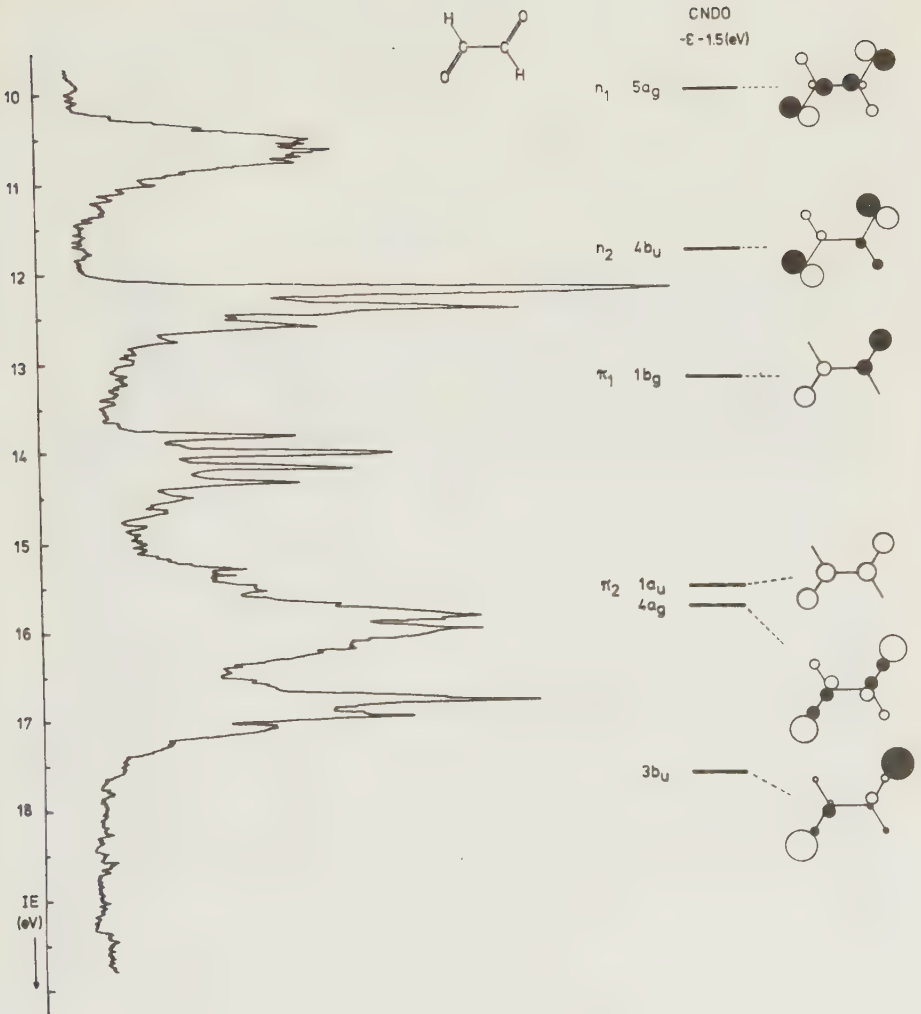


Abb.5. PE-Spektrum von Glyoxal mit CNDO-Orbitalenergien und Orbitaldiagrammen

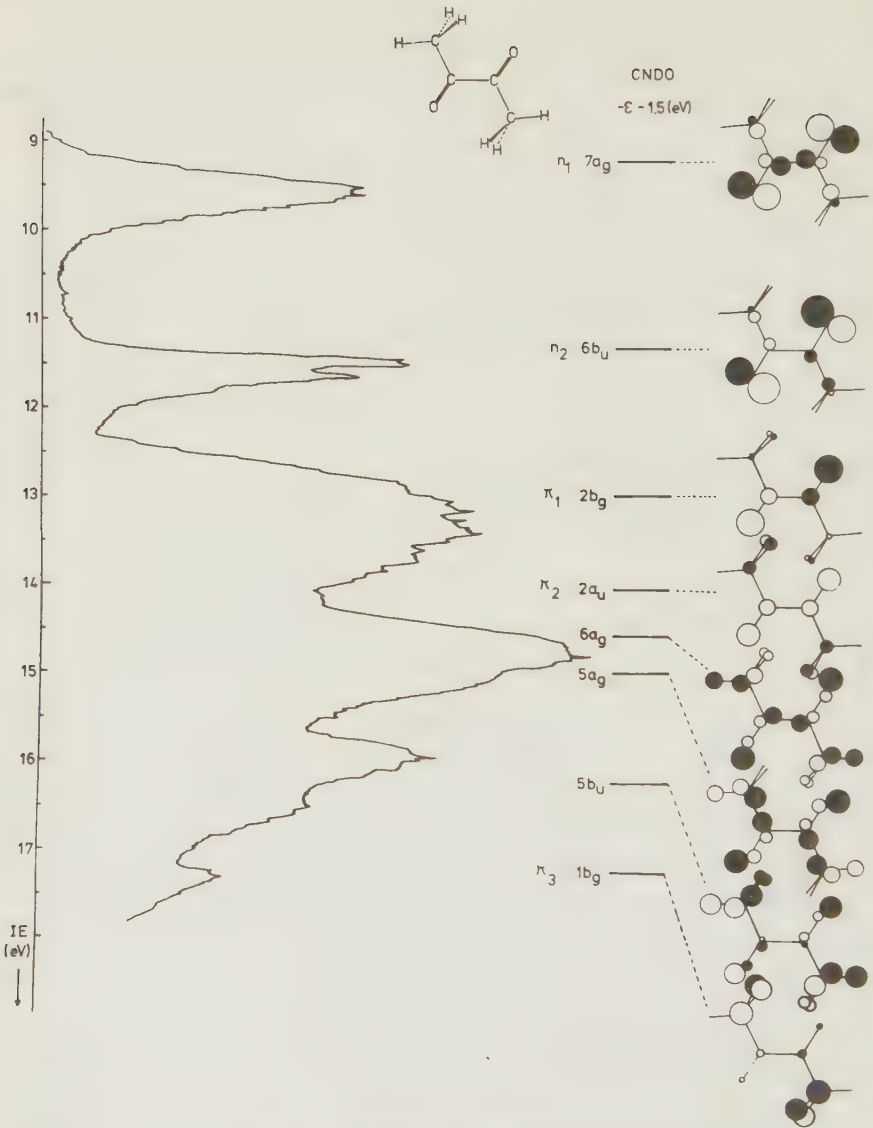


Abb.6. PE-Spektrum von Diacetyl mit CNDO-Orbitalenergien und Orbitaldiagrammen

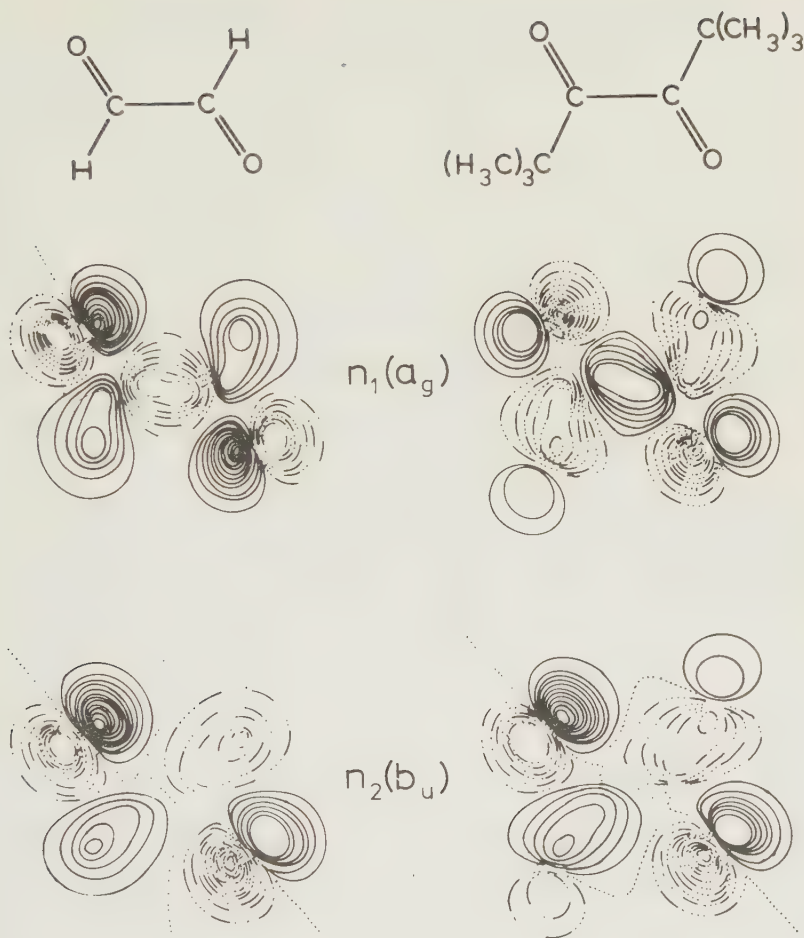


Abb.7. Orbitalschnittdiagramme der n_1 - und n_2 -Orbitale von Glyoxal und Di-tert.-Butyldiketon (Relative AO-Beiträge der Diagramme entsprechen den Eigenvektor-Verhältnissen; zur Vereinfachung wurden nur die tertiären C-Atome gezeichnet)

"freien" Elektronenpaare der Sauerstoffzentren in n_2 besser als in n_1 lokalisiert vorliegen. Steigende Alkylsubstitution ($R=CH_3 \rightarrow C(CH_3)_3$) führt - wie die n_1 - und n_2 -Orbitalschnittprogramme des Glyoxals und Di-tert.-Butyldiketons (Abb.7) zeigen - zu einer verstärkten Delokalisation über das σ -Gerüst. Nach Modellrechnungen weisen die Sauerstoffatome des Glyoxals in n_1 60 %, in n_2 82 % "lone pair"-Charakter auf; die Vergleichswerte für Di-tert.-Butyldiketon sind $n_1=54$ %, $n_2=74$ %.

Ein Hinweis auf mögliche sterische Effekte und damit eine Verdrillung des Dicarboxylsystems durch voluminöse Alkylgruppen liefert der Vergleich der n_1 -Ionisierungsenergien von Mono- und Diketonen (Tab.5).

$R_1-(CO)_n-R_2$		$n=1: IE_{n_1}^{a)}$	$n=2: IE_{n_1}$	ΔIE_{n_1}
H	H	10.88	10.68	0.20
CH ₃	CH ₃	9.71	9.53	0.18
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	9.31	9.28	0.03
C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	8.71	9.03	-0.32

Tab.5. n_1 -Ionisierungsenergien (eV) von Mono- und 1.2-Dicarboxylverbindungen (^{a)} adiabatische Werte nach ⁴⁵⁾

Da jedoch mit zunehmender Verdrillung des Dicarboxylchromophors aus der trans-Lage ($\tau=0^\circ \rightarrow 90^\circ$) n_1 und n_2 stabilisiert werden und damit die zugehörigen Ionisierungsenergien zunehmen, läßt sich das Absinken des n_1 -Niveaus von Di-tert.-Butyldiketon unter das des entsprechenden Monoketons nur durch sterische Effekte erklären.

Auch in den PE-Spektren der Phenylalkyldiketone (Abb.3) lassen sich wiederum zwei Banden Ionisierungen aus n_1 - und n_2 -Orbitalen zuordnen (Tab.4). Sie flankieren jedoch eine Aromatenbande, die lokalen, antisymmetrischen und symmetrischen Benzol- e_{1g} -Orbitalen ($IE_{C_6H_6} = 9.24$ eV) zuzuordnen ist. Dieses Molekülorbital kann aus Symmetriegründen keine konjugative Wechselwirkung mit dem Dicarbonylchromophor eingehen, wird jedoch induktiv geringfügig stabilisiert.

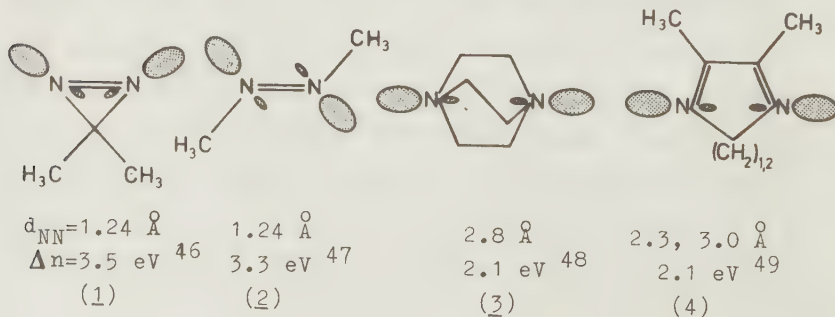
Ein weiteres Ziel aus PE-spektroskopischen Untersuchungen an Phenylalkyldiketonen, Aussagen über bevorzugte Konformationen zu erhalten, ließ sich jedoch nur unter Zuhilfenahme von Modellrechnungen (vgl. 1.3) verwirklichen. So erwiesen sich die ersten gutabgesetzten Banden, die Ionisierungen aus n_1 - und n_2 -Orbitalen entsprechen, als nur wenig verdrehungswinkelabhängig. Die auf Änderung von τ empfindlicher ansprechenden delokalisierten π -Orbitale können jedoch im Bereich intensiver σ -Ionisierungen (> 11.5 eV) nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Aus diesem Grund basieren die in Tab.6 gegebenen Zuordnungsvorschläge für Phenylalkyldiketon auf Ergebnissen verschiedener MINDO- und CNDO-Rechnungen mit dem durch Energieminimierung erhaltenen Verdrehungswinkel von $\tau = 80^\circ$ (vgl. auch 1.3). Alle drei Modelle ergeben bezüglich der ersten Banden übereinstimmende Orbitalreihenfolgen; die numerischen Werte sowie die Aufspaltung der freien Elektronenpaare $\Delta n_{1/2}$ reproduziert jedoch nur das modifizierte CNDO-Verfahren (CNDO(J/O)) befriedigend. Der Einfluß der Geometrieänderungen auf Δn ist, wie die Gegenüberstellung der PE-Werte von Dialkyl- und Phenylalkyldiketonen (Tab.4) zeigt, vernachlässig-

bar gering.

MINDO/1 - ϵ	MINDO/2 - ϵ	CNDO (J/0) - ϵ -1	IE_v
9.68 $n_1(a')$	9.17 $n_1(a')$	9.34 $n_1(a')$	9.20
10.17 $\pi(a'')$	9.95 $\pi(a'')$	10.05 $\pi(a'')$	9.56
10.26 $\pi(a'')$	10.00 $\pi(a'')$	10.13 $\pi(a'')$	
10.59 $n_2(a')$	10.29 $n_2(a')$	11.43 $n_2(a')$	11.40 (11.13)
10.97 $\sigma(a')$	10.69 $\sigma(a')$	12.69 $\sigma(a')$	12.15
11.63 $\sigma(a')$	11.40 $\sigma(a')$	12.96 $\sigma(a')$	12.6
11.78 $\sigma(a')$	12,13 $\sigma(a')$	13.42 $\sigma(a')$	12.8
$\Delta n_{1/2} = 0.91$	1.12	2.09	2.20

Tab.6. Berechnete Orbitalenergien (eV) ($\tau=80^\circ$) und vertikale Ionisierungsenergien IE_v von Phenylmethyldiketon (Symmetriangaben sind bezogen auf planare (C_s)-Symmetrie)

Ein abschließender Vergleich einiger direkter "through space"- (1,2) bzw. "through bond"-Wechselwirkungen (3,4) und der darauf beruhenden Aufspaltung von "freien" Elektronenpaaren in Stickstoff- π -Systemen zeigt, daß die gegenüber 1 und 2



um mehr als 1 eV geringeren n-Wechselwirkungen nichtgebundener Stickstoffatome ($N \cdots N$) in 3 und 4 größenordnungsmäßig denen nichtgebundener Sauerstoffatome ($O \cdots O$) in Diketonen ($\Delta n = 1.5 - 2.5$ eV) entsprechen.

In den folgenden Kapiteln sollen anhand der PE-Spektren von Tri- und Tetraketonen der Wechselwirkungsmechanismus und die Größe der Aufspaltungen von drei und vier "freien" Elektronenpaaren untersucht werden.

LITERATUR

- 1 K.Kuchitsu, T.Fukuyama und Y.Morino, J.Mol.Struct. 1,
463 (1967-68).
- 2 J.C.D.Brand, Trans.Farad.Soc. 50, 431 (1954).
- 3 J.W.Sidman, Chem.Reviews 58, 689 (1958).
- 4 N.J.Leonard und P.M.Mader, J.Amer.chem.Soc. 72, 5388
(1950).
- 5 P.Longin, Compt.Rendus 267, 128 (1968).
- 6 K.Alder, A.Schäfer, H.Esser, H.Krieger und R.Reubke,
Liebigs Ann.Chem. 593, 23 (1955).
- 7 J.N.Murrell, ' The Theory of the Electronic Spectra of
Organic Molecules ', London, Methuen and Comp.Ltd.
(1963).
- 8 H.H.Jaffé und M.Orchin, ' Theory and Application of
Ultraviolet Spectroscopy ', New York, Wiley (1962).
- 9 J.W.Sidman und D.S.McClure, J.Amer.chem.Soc. 77, 6461
(1955).
- 10 B.Stevenson und J.T.Dubois, J.chem.Soc. (Lond.) 1962,
2813.
- 11 J.E.LuValle und V.Schomaker, J.Amer.chem.Soc. 61, 3520
(1939).
- 12 P.H.Cureton, C.G.LeFèvre und R.J.W.LeFèvre, J.chem.Soc.
(Lond.) 1961, 4447.
- 13 H.Forster, J.Amer.chem.Soc. 77, 1417 (1955).
- 14 vgl. J.W.Sidman, Chem.Reviews 58, 689 (1958); F.L.Pilar,
J.chem.Physics 47, 5375 (1967); T.G.Edwards und R.Grinter,

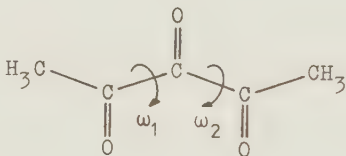
- Molecular Physics 15, 349, 357, 367 (1968); T.G.Edwards und R.Grinter, Theoret.chim.Acta (Berl.) 12, 387 (1968); H.Jensen und P.N.Skancke, Acta chem.scand. 22, 2899 (1968); W.Hug und G.Wagnière, Theoret.chim.Acta (Berl.) 18, 57 (1970); J.Kuhn, W.Hug, R.Geiger und G.Wagnière, Helv.chim. Acta 54, 2260 (1971); A.Meyer und Y.Kesten, Theoret.chim. Acta (Berl.) 20, 352 (1971).
- 15 G.N.Currie und D.A.Ramsay, Canad.J.Physics 45, 1389 (1967); J.Paldus und D.A.Ramsay, Canad.J.Physics 49 317 (1971).
- 16 P.Groth und O.Hassel, Acta chem.scand. 16, 2311 (1962).
- 17 L.E.Sutton, ' Tables of Interatomic Distances and Configuration of Molecules and Ions ' , The Chemical Society London, Burlington House, Special Publications No. 11 und 18 (1958/65); O.Kennard und D.G.Watson, ' Molecular Structures and Dimensions ' , Int.Union of Crystallography, N.V.Oosthoek's Uitgevers Mij Utrecht, Vol.1 (1970).
- 18 L.C.Caldwell und R.J.LeFèvre, Nature (Lond.) 143, 803 (1939).
- 19 J.Bernal, Nature (Lond.) 200, 1318 (1963).
- 20 N.A.Bauld, J.Amer.chem.Soc. 87, 4788 (1965).
- 21 C.J.Brown und R.Sadanga, Acta Cryst. 18, 158 (1965).
- 22 D.Proch, Diss. Universität München (1972).
- 23 R.Hoffmann, J.chem.Physics 39, 1397 (1963).
- 24 J.A.Pople, D.L.Beveridge und P.A.Dobosh, J.Amer.chem.Soc. 90, 4201 (1968).
- 25 J.A.Pople, D.P.Santry und G.A.Segal, J.chem.Physics 43, S129 (1965).

- 26 J.A.Pople und G.A.Segal, *J.chem.Physics* 43, S136 (1965).
- 27 J.A.Pople und G.A.Segal, *J.chem.Physics* 44, 3289 (1966).
- 28 D.P.Santry und G.A.Segal, *J.chem.Physics* 47, 158 (1967).
- 29 J.A.Pople, D.L.Beveridge und P.A.Dobosh, *J.chem.Physics* 47, 2026 (1967).
- 30 M.J.S.Dewar und E.Haselbach, *J.Amer.chem.Soc.* 92, 590 (1970); N.Bodor, M.J.S.Dewar, A.Harget und E.Haselbach, *J.Amer.chem.Soc.* 92, 3854 (1970); N.Bodor und M.J.S.Dewar, *J.Amer.chem.Soc.* 92, 4270 (1970); N.Bodor, M.J.S.Dewar und S.D.Worley, *J.Amer.chem.Soc.* 92, 19 (1970).
- 31 J.Del Bene und H.H.Jaffé, *J.chem.Physics* 48, 1807, 4050 (1968); 49, 1221 (1968); 50, 563, 1126 (1969).
- 32 T.Koopmans, *Physica* 1, 104 (1933).
- 33 vgl. z.B. J.A.Pople und D.L.Beveridge, ' Approximate Molecular Orbital Theory ' , New York, McGraw-Hill 1970; J.N.Murrell, S.F.A.Kettle und J.M.Tedder, ' Valence Theory ' , 2.Ed. London, Wiley 1970; M.J.S.Dewar, ' The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry ' , New York, McGraw-Hill 1969.
- 34 M.Wolfsberg und L.Helmholz, *J.chem.Physics* 20, 837 (1952).
- 35 R.S.Mulliken, *J.chem.Physics* 56, 295 (1951).
- 36 K.Ohno, *Theoret.chim.Acta* 2, 219 (1964).
- 37 C.C.J.Roothaan, *J.chem.Physics* 19, 1445 (1951).
- 38 M.S.Gordon, *J.Amer.chem.Soc.* 91, 3122 (1969); vgl. auch H.Fischer und H.Kollmar, *Theoret.chim.Acta (Berl.)* 13, 213 (1969).
- 39 L.Radom und J.A.Pople, *J.Amer.chem.Soc.* 92, 4786 (1970).

- 40 Im Bereich $\tau \geq 120^\circ$ liefert das MINDO/1-Modell keine
selbstkonsistenten Ergebnisse; deswegen ist keine Aussage
über die Rotationsbarriere möglich.
- 41 G.N.Currie und D.A.Ramsay, *Canad.J.Physics* 49, 317 (1971).
42 vgl. loc.cit. 7, 168-71.
- 43 J.R.Swenson und R.Hoffmann, *Helv.chim.Acta* 53, 2331 (1970).
vgl. auch R.Hoffmann, E.Heilbronner und R.Gleiter, *J.Amer.*
chem.Soc. 92, 706 (1970); R.Hoffmann, *Accounts Chem.Res.*
4, 1 (1971); D.O.Cowan, R.Gleiter, J.A.Hashmall, E.Heil-
bronner und V.Hornung, *Angew.Chem.* 83, 405 (1971).
- 44 J.Kroner und D.Proch, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2537; J.
Kroner, D.Proch, G.Wagner und H.Bock, *Tetrahedron*, im
Druck; H.Bock, G.Wagner und J.Kroner, *Chem.Ber.*, im Druck.
- 45 B.J.Cocksey, J.D.Eland und C.J.Danby, *J.chem.Soc. (Lond.)*
1971, 790.
- 46 E.Haselbach, E.Heilbronner, A.Mannschreck und W.Seitz,
Angew.Chemie 82, 879 (1970).
- 47 E.Haselbach, J.A.Hashmall, E.Heilbronner und V.Hornung,
Angew.Chemie 81, 879 (1969); E.Haselbach und E.Heilbronner,
Helv.chim.Acta 53, 684 (1970).
- 48 P.Bischof, J.A.Hashmall, E.Heilbronner und V.Hornung,
Tetrahedron Lett. 46, 4025 (1969); E.Heilbronner und K.A.
Muszkat, *J.Amer.chem.Soc.* 92, 3818 (1970).
- 49 Dissertation M.Beez, Universität Frankfurt/Main (1971).

3. GEOMETRIE UND n -IONISIERUNGSENERGIEN ALKYL-SUBSTITUIERTER TRIKETONE *

Als Modell zum Studium der bisher unbekannten Molekülgeometrie sowie der Photoelektronen(PE)-Spektren offenkettiger Triketone wurde das Dimethyl-Derivat (Pentantrion) (1) gewählt.



(1)

Eine MINDO/2-Minimisierung ¹ in Funktion der Verdrillungswinkel ω_1 und ω_2 um die CC-Achsen ergibt als stabilste Form eine nichtplanare Konformation (2) (vgl. Abb.1) mit betragsmäßig gleicher, jedoch entgegengerichteter Auslenkung der beiden Acetylgruppen aus der C-CO-C-Ebene ($\omega_1, \omega_2 \approx \pm 90^\circ$); der Energieunterschied der Konformationen (1) und (2) errechnet sich zu 21.8 kcal/Mol, wobei die gestaffelte Einstellung der Methylgruppen gegenüber der ekliptischen nur wenig (≈ 0.4 kcal/Mol) bevorzugt erscheint. Abweichungen von der Planarität wurden für Diacetyl nach Kerr-Effekt-Messungen ² und für Triketone aufgrund elektronenspektroskopischer

Argumente ³ gefordert; demnach sollte jedoch Dimethyltriketon Verdrillungswinkel ω_1, ω_2 von $\approx 0^\circ, 90^\circ$ aufweisen. Zusätzliche Hinweise auf eine mögliche nichtplanare Anordnung der drei Carbonylgruppen in (1) liefern CNDO-CI-Berechnungen der Anregungsenergien sowie MINDO/2- (1.95 D) und CNDO/2-Dipolmomente (1.67 D) ⁴, die gut mit dem experimentellen Wert 1.93 D übereinstimmen.

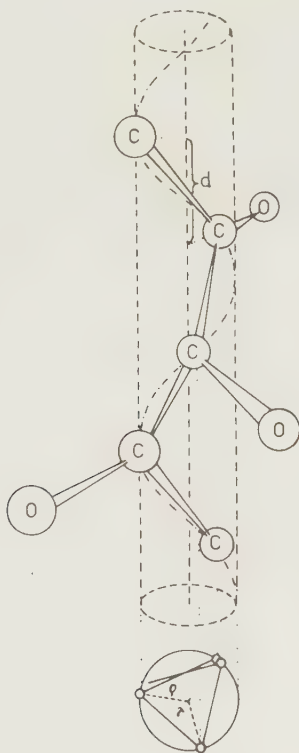


Abb. 1: Helixmodell dialkylsubstituierter Triketone ⁶.

Unter der Voraussetzung der vom MINDO/2-Modell geforderten gegenläufigen Auslenkung der Acetylgruppen aus der C-CO-C-Ebene fanden wir für Tri- und Tetraketone ⁵ die Bevorzugung einer Helix-Konformation (Abb. 1).

Die räumliche Anordnung der Kohlenstoffzentren läßt sich nach SHIMANOUCI und MIZUSHIMA ⁷ durch den Rotationswinkel (τ) um die Helixachse, den Abstand (ρ) von der Achse und durch die pro CC-Segment erreichte Kettenverlängerung (d) beschreiben (Abb. 1). Entsprechende Werte für Dimethyltriketon errechnen sich für $\omega_1, \omega_2 = \pm 90^\circ$ zu $\tau = 107^\circ$, $\rho = 0.62 \text{ \AA}$ und $d = 1.08 \text{ \AA}$. Dimethyltriketon weist somit einen deutlich größeren Helixradius als vergleichsweise Polyäthylen ($\omega = 0^\circ$, $\rho = 0.45 \text{ \AA}$) und Polytetrafluoräthylen ($\omega = 18^\circ$, $\rho = 0.45 \text{ \AA}$) ^{7,8} auf. Eine Zunahme des Verdrellungswinkels in der Reihe Dimethyl-, Diisopropyl-, Di-tert.-butyltriketon, als Folge einer Konkurrenz sterischer Wechselwirkungen der Alkylgruppen untereinander und mit dem zentralen Carbonylsauerstoff, sollte zu einer Aufweitung des Helixradius (ρ) bei gleichzeitiger Kompression des Helixzylinders (d) führen.

Anhand der rechnerisch ermittelten Geometrie des Dimethyltriketons lassen sich weiterhin die PE-spektroskopisch bestimmten n-Ionisierungsenergien ⁹ alkylsubstituierter Triketone diskutieren. Ursache der beträchtlichen Energiedifferenz zwischen Orbitalen „nichtbindender“ (n)-Elektronenpaare in α -Diketonen ¹⁰⁻¹² und α,β -Triketonen ¹² ist ihre „through bond“-Wechselwirkung ¹³ über das σ -Gerüst. Im PE-Spektrum des einfachsten offenkettigen Triketons (1) finden sich die ersten Banden bei 9.52, 10.97 und 12.30 eV; sie können Ionisierungen aus

„nichtbindenden“ Orbitalen (n_1 , n_2 , n_3) zugeschrieben werden.

Durch symmetriegerichte Kombination der bei geringer „through space“-Wechselwirkung ¹⁰ dreifach entarteten $n_1(-)$ -, $n_2(+)$ - und $n_3(-)$ -Orbitale ¹⁴ mit tieferliegenden asymmetrischen und symmetrischen CCC- σ -Orbitalen resultieren die obersten besetzten Energieniveaus, die bei C_{2v} -Symmetrie den irreduziblen Darstellungen b_1 , a_1 und b_1 entsprechen (Abb. 2). Diese n -Aufspaltungen seien am übersichtlicheren planaren Modell diskutiert.

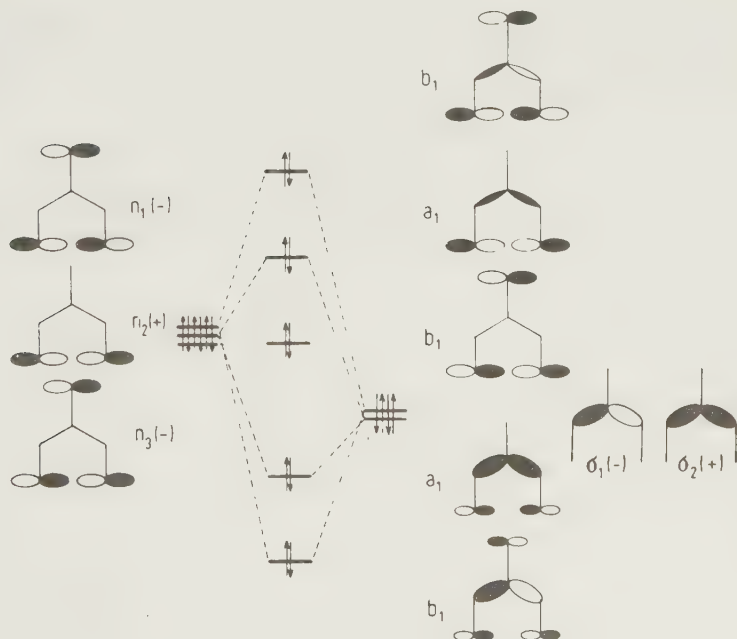


Abb. 2: Qualitative Darstellung der n-Orbital-Wechselwirkung in planaren Triketonen.

Die Orbitalsequenz ergibt sich durch die unterschiedliche Zahl antibindender und bindender n/σ -Wechselwirkungen. Nennenswerte Beimischungen antibindender CCC- σ^* -Beiträge sind nach Modellrechnungen im Bereich der hier betrachteten höchsten besetzten Energieniveaus nicht zu erwarten. Die den drei ersten Ionisierungen entsprechenden MOs weisen zwar bevorzugt n-Anteile, zusätzlich jedoch eine starke Delokalisierung über das σ -Gerüst auf.

Unter der Annahme der Gültigkeit von KOOPMANS-Theorem¹⁵ werden die PE-spektroskopisch gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien des Dimethyltriketon mit nach dem MINDO/2- und modifizierten CNDO/2-Verfahren für $\omega_{1,2} = 0^\circ$ und $\pm 90^\circ$ berechneten Orbitalenergien verglichen (Tabelle).

Tabelle. Vertikale Ionisierungsenergien IE_V (eV) und berechnete n-Orbitalenergien (eV) sowie n-Aufspaltungen von Dimethyltriketon

Orbitaltyp	n_1	n_2	n_3	$ \Delta(n_1-n_3) $
Symmetrie (a)	b_1	a_1	b_1	
IE_V	9.52	10.97	12.30	2.78
MINDO/2 (b)	-9.25	-11.27	-12.14	2.89
CNDO/2 (b, c)	-9.22	-11.45	-12.30	3.08
MINDO/2 (d)	-9.58	-11.00	-12.24	2.66
CNDO/2 (c, d)	-9.29	-11.03	-12.66	3.37

(a) Bezogen auf (planare) C_{2v} -Geometrie; (b) $\omega_1, \omega_2 = 0^\circ$ 16;
(c) Nullpunkt der Energie bei 1 eV; (d) $\omega_1, \omega_2 = \pm 90^\circ$ 16.

Wie in Diketonen ¹⁰⁻¹² erweist sich auch in Triketonen die Lage der n-Orbitale und deren Aufspaltung als nur wenig abhängig vom Verdrillungswinkel, so daß also eine Diskussion am planaren Modell gerechtfertigt erscheint.

Im Vergleich zu Dimethyltriketon beläuft sich Δn für Diisopropyltriketon ($n_1 = 9.04$, $n_2 = 10.48$, $n_3 = 11.82$ eV) experimentell auf 2.78 eV, für Di-tert.-butyltriketon ($n_1 = 9.00$, $n_2 = 10.28$, $n_3 = 11.59$ eV) auf 2.59 eV. Eine Abnahme der Aufspaltungen entspräche - bei Vernachlässigung auf n_1 und n_3 verschieden stark wirkender elektronischer Effekte der Alkylgruppen R - einer zunehmenden Verdrillung sowie Vergrößerung des Helixradius in der Reihe $R = CH_3 \approx CH(CH_3)_2 < C(CH_3)_3$. Die beobachteten Aufspaltungen stimmen überdies gut mit theoretischen Vorhersagen (2.72 eV) ¹⁰ für ein hypothetisches Cyclopropantrion überein. Innerhalb der Reihe der Di-, Tri- und Tetraketone ⁵ resultiert eine zunehmende n-Aufspaltung.

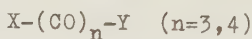
LITERATUR

- * J.Kroner und W.Strack, Angew.Chem. 84, 210 (1972).
- 1 M.J.S.Dewar und E.Haselbach, J.Amer.chem.Soc. 92, 590 (1970); N.Bodor, M.J.S.Dewar, A.Harget und E.Haselbach, ibid. 92, 3854 (1970); N.Bodor und M.J.S.Dewar, ibid. 92, 4270 (1970); N.Bodor, M.J.S.Dewar und S.D.Worley, ibid. 92, 19 (1970).
- 2 J.E.Lu Valle und V.Schomaker, J.Amer.chem.Soc. 61, 3520 (1939); P.H.Cureton, C.G.Le Fèvre und R.J.W.Le Fèvre, J.chem.Soc. 1961, 4447.
- 3 M.Calvin und C.L.Wood, J.Amer.chem.Soc. 62, 3152 (1940); L.Horner und F.Maurer, Chem.Ber. 101, 1783 (1968).
- 4 J.Del Bene und H.H.Jaffé, J.chem.Physics 48, 1807, 4050 (1968); 49, 1221 (1968); 50, 563, 1126 (1969). An Stelle der Pariser-Parr- wurde die Ohno-Zweizentren- γ -Beziehung eingesetzt (vgl. K.Ohno, Theoret.chim.Acta 2, 219 (1964)).
- 5 J.Kroner und W.Strack, Theoret.chim.Acta in Vorbereitung.
- 6 Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden in der Abb. vernachlässigt.
- 7 T.Shimanouchi und S.-I.Mizushima, J.chem.Physics 23, 707 (1955).
- 8 K.Morokuma, J.chem.Physics 54, 962 (1971).
- 9 Die Photoelektronenspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-PS-16-Gerät (He I-Lampé, elektrostatisches Sektorfeld 127°) aufgenommen.
- 10 J.R.Swenson und R.Hoffman, Helv.chim.Acta 53, 2331 (1970).
- 11 D.O.Cowan, R.Gleiter, J.A.Hashmall, E.Heilbronner und V.Hornung, Angew.Chem. 83, 405 (1971); Angew.Chem. internat.Edit. 10, 401 (1971).

- 12 J.Kroner, W.Strack und D.Proch, noch unveröffentlicht.
- 13 R.Hoffman, A.Imamura und W.J.Hehre, J.Amer.chem.Soc.
90, 1499 (1968).
- 14 Vorzeichen bezogen auf die C_{2v} -Symmetrieoperation der
Rotation um die zentrale CO-Bindung.
- 15 T.Koopmans, Physica 1, 104 (1933).
- 16 Abstände: CO = 1.20, CC = 1.47, C-CH₃ = 1.54, CH = 1.09 Å;
Winkel: CCO = 123.0, OC-CH₃ = 122.5, CCH = 109.5
(vgl. 2,3).

4. GEOMETRIE UND n-IONISIERUNGSENERGIEN VON TRI- UND TETRAKETONEN *

Für dimethylsubstituierte Tri- und Tetraketone ($X=Y=CH_3$)



resultiert bei MINDO/2-Minimisierung der experimentell unbekannten Geometrie in Funktion der Verdrillungswinkel um die CC-Gerüstachsen eine gegenläufige Auslenkung der Acylgruppen aus der Ebene der Kohlenstoffatome um jeweils $\pm 75^\circ$, die einer Helixkonformation entspricht. Eine Zerlegung der Gesamtenergie in Ein- und Zweizentren-Beiträge zeigt den dominierenden Einfluß abstoßender Kern-Kern-Wechselwirkungen auf Minimumswinkel und Rotationsschwellen.

Auf der Grundlage der rechnerisch ermittelten Geometrie lassen sich die Photoelektronen(PE)-Spektren symmetrisch und unsymmetrisch substituierter, offenkettiger Tri- und Tetraketone mit $X/Y = CH_3, CH(CH_3)_2, C(CH_3)_3, C_6H_5, C_6H_2(CH_3)_3$ sowie des cyclischen 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentantrions-(3.4.5) mit Hilfe des MINDO/2- und modifizierten CNDO-Modells interpretieren. Die in den PE-Spektren beobachteten Aufspaltungen „nichtbindender“ n-Orbitale werden durch das „through bond“-Konzept verständlich.

4.1. EINLEITUNG

Die elektronischen Eigenschaften von 1.2.3-Tri- und 1.2.3.4-Tetraketonen wurden im Gegensatz zu denen der homologen 1.2-Diketone ¹⁻⁶ bisher kaum systematisch untersucht. Über Tri- und Tetraketon-Konformationen liegen lediglich qualitative Folgerungen aus UV-spektroskopischen Substituenteneffekten ^{7,8} vor. Bedingung für eine Interpretation der photoelektronen-spektroskopischen Ionisierungsenergien von Tri- und Tetraketonen war jedoch eine Kenntnis der möglichen Konformationen und ihrer Energieunterschiede. In einer früheren Arbeit ⁹ haben wir erste Ergebnisse einer MINDO/2-Optimierung der Dimethyltriketon-Verdrillungswinkel mitgeteilt. Im folgenden wird die Untersuchung auf Tetraketone ausgedehnt und die Minimisierung der Rotationswinkel τ, ϕ (und θ) bei konstanten Bindungsabständen und -winkeln an Hand von Energieflächen diskutiert. Auf der Basis der rechnerisch ermittelten Geometrien werden die PE-Spektren offenkettiger Alkyl- und Phenyl-Tri- und Tetraketone sowie eines cyclischen Triketons gedeutet und die Vorhersagen der verwendeten theoretischen Modelle einander gegenübergestellt.

4.2. RECHENVERFAHREN

Untersuchungen an Di- ¹ und Triketonen ⁹, Borazinen ¹⁰ und Fluoraromaten ¹¹ ergaben, daß das modifizierte CNDO-CI-Modell ¹² gleichzeitig PE-spektroskopische Ionisierungsenergien und

UV-spektroskopische Anregungsenergien befriedigend beschreibt. Als vergleichbar geeignet zur Errechnung von Orbitalreihenfolgen und Ionisierungsenergien erwies sich das MINDO/2-Verfahren ¹³, das darüberhinaus in der Regel eine numerische Reproduktion von Konformationsenergieunterschieden ermöglicht. Aus diesem Grund wurden hier beide Verfahren zur Berechnung von Orbitalenergien in Tri- und Tetraketonen angewandt und ihre Ergebnisse verglichen.

Die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoff-Parameter im MINDO/2- ¹³ und modifizierten CNDO-CI-Verfahren ¹² entsprechen den Standardwerten. Das modifizierte CNDO-CI-Modell berücksichtigt eine Reduzierung der π -Überlappung ($K_{\pi} = 0.585$) bei Errechnung der Nichtdiagonalelemente der Hamilton-Matrix:

$$\beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2} K_{\pi} (\beta_A^{\circ} + \beta_B^{\circ}) S_{\mu\nu} \quad (1)$$

Abweichend von der Version nach Del Bene und JAFFÉ ¹² verwendeten wir zur Ermittlung der Zweizentren-Elektronenabstoßungsintegrale ($\gamma_{\mu\nu}$) die OHNO-Beziehung ¹⁴.

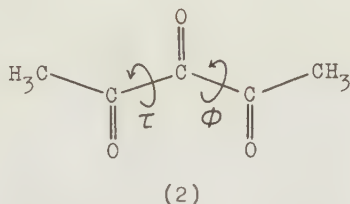
Da für Tri- und Tetraketone keine Strukturdaten bekannt sind, übernahmen wir für alle Rechnungen die Bindungsabstände

CO = 1.20 Å, CC = 1.47 Å, C-CH₃ = 1.54 Å und CH = 1.09 Å sowie die Bindungswinkel CCO = 123°, OCCH₃ = 122.5° und CCH = 109.5° aus Elektronenbeugungsdaten des Diacetyls ¹⁵.

Die Variation der Verdrehungswinkel τ, ϕ und θ erfolgte in Schritten $\leq 45^\circ$ unter Beibehaltung aller übrigen Strukturparameter. Die Geometrie des 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentantrions-(3.4.5) wurde über ein reguläres Pentagon mit den genannten Bindungsabständen angenähert.

4.3. GEOMETRIE DIALKYLSUBSTITUIERTER TRI- UND TETRAKETONE

Die bei Variation der Verdrillungswinkel τ und ϕ



im MINDO/2-Modell erhaltene Energiefläche für Dimethyltriketone (Pentantrion) (2) enthält Abb. 1. Die Schnittpunkte der Kurven stellen gerechnete τ, ϕ -Kombinationen für den Bereich 0° (all-trans-Konformation) bis 180° (all-cis-Konformation) dar, wobei ein helles Raster der Oberseite, ein dunkles Raster der Unterseite der jeweiligen Fläche entspricht (Abb. 1). Wie ersichtlich wird im MINDO/2-Modell die günstigste Dimethyltriketone-Konformation im Bereich $\tau \sim 90^\circ$, $\phi \sim 90^\circ$ errechnet, d.h. bei gegenläufiger Auslenkung der Acetylgruppen aus der CCC-Ebene⁹. Der Energieunterschied gegenüber der planaren all-trans-Form ($\tau, \phi = 0^\circ$) beläuft sich auf 21.8 kcal/Mol; gegenüber einer Konformation, bei der zwei benachbarte Carbonylgruppen trans-coplanar angeordnet sind ($\phi = 0^\circ$), während die dritte aus der Ebene herausgedreht ist ($\tau = 90^\circ$), beträgt die Differenz 5.8 kcal/Mol. Entsprechende nichtplanare Molekülgeometrien wurden überdies für Dimethyl- und Diphenyltriketone aufgrund UV-spektroskopischer Argumente gefordert^{7,8}. Für den gesamten Winkelbereich berechneten wir stets gestaffelte und ekliptische Methylgruppeneinstellungen; mit Ausnahme

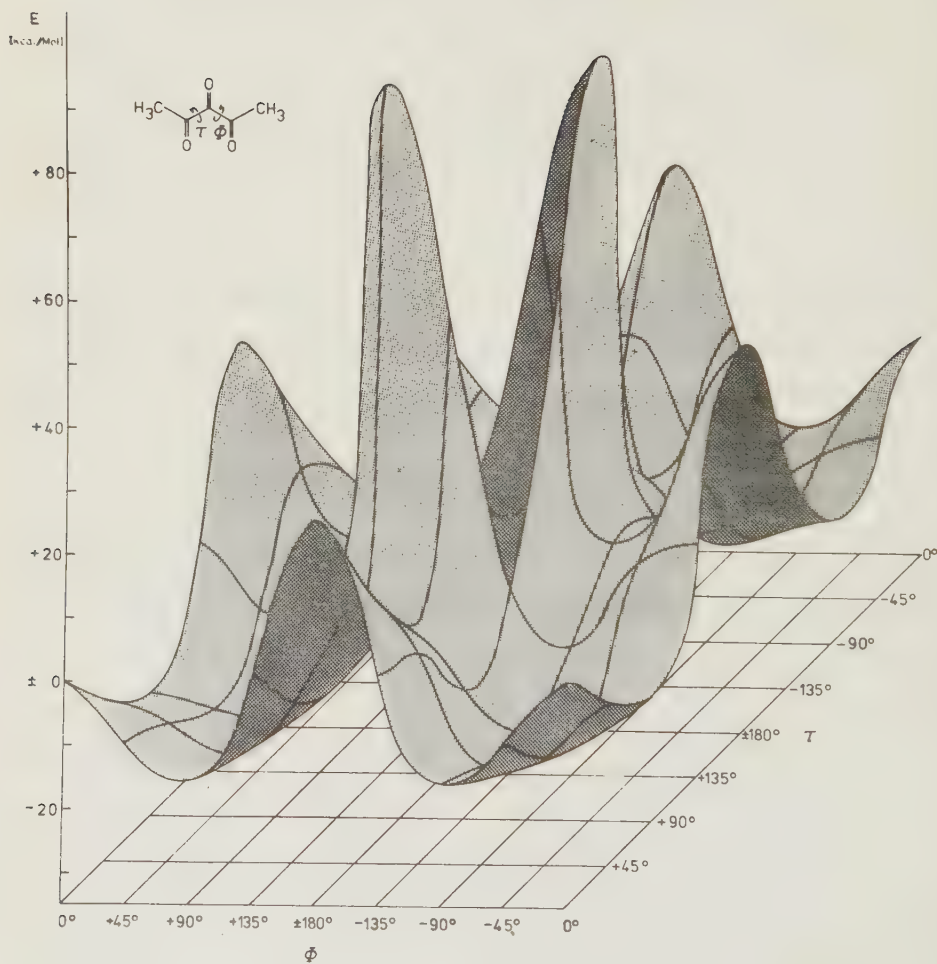
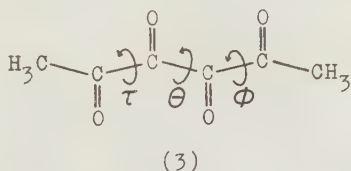


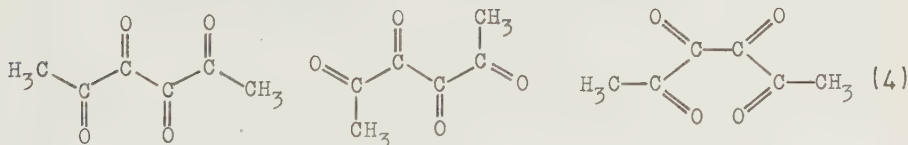
Abb. 1: MINDO/2-Energiefläche des Dimethyltriketons in Funktion der Verdrillungswinkel τ und ϕ ¹⁶.

weniger Werte im Bereich des Minimums erweist sich jedoch die ekliptische Konformation als stabiler. Bei $\tau = 90^\circ$, $\phi = -90^\circ$ ist die gestaffelte gegenüber der ekliptischen Form um 0.4 kcal/Mol begünstigt.

Zur Beschreibung sämtlicher Rotationsmöglichkeiten um die CCCC-Gerüstachsen benötigt man im carbonylogenen Dimethyl-tetraketon einen weiteren Verdrillungswinkel $\Theta(3)$:



Eine MINDO/2-Minimisierung der Tetraketon-Gesamtenergie bezüglich der Verdrillungswinkel τ , ϕ und Θ (3) liefert in Analogie zu Triketonen wiederum als günstigste Konformation eine solche, bei der die Carbonylgruppen jeweils gegenläufig aus der Ebene der Kohlenstoffatome um 90° (τ , ϕ) und $\sim 90^\circ$ (Θ) herausgedreht sind. Für einige der planaren Konformationen, für die in der Rechnung Selbstkonsistenz erzielt wurde, ergeben sich bezogen auf diese bevorzugte Struktur ($E = 0$) folgende relativen Gesamtenergien (ΔE) (4) (vgl. Abb. 2 und 3):



all-trans

($\tau, \phi, \Theta = 0^\circ$)

$\Delta E = 84$ kcal/Mol

cis-trans-cis

($\tau, \phi = 180^\circ$, $\Theta = 0^\circ$)

$\Delta E = 123$ kcal/Mol

trans-cis-trans

($\tau, \phi = 0^\circ$, $\Theta = 180^\circ$)

$\Delta E = 32$ kcal/Mol

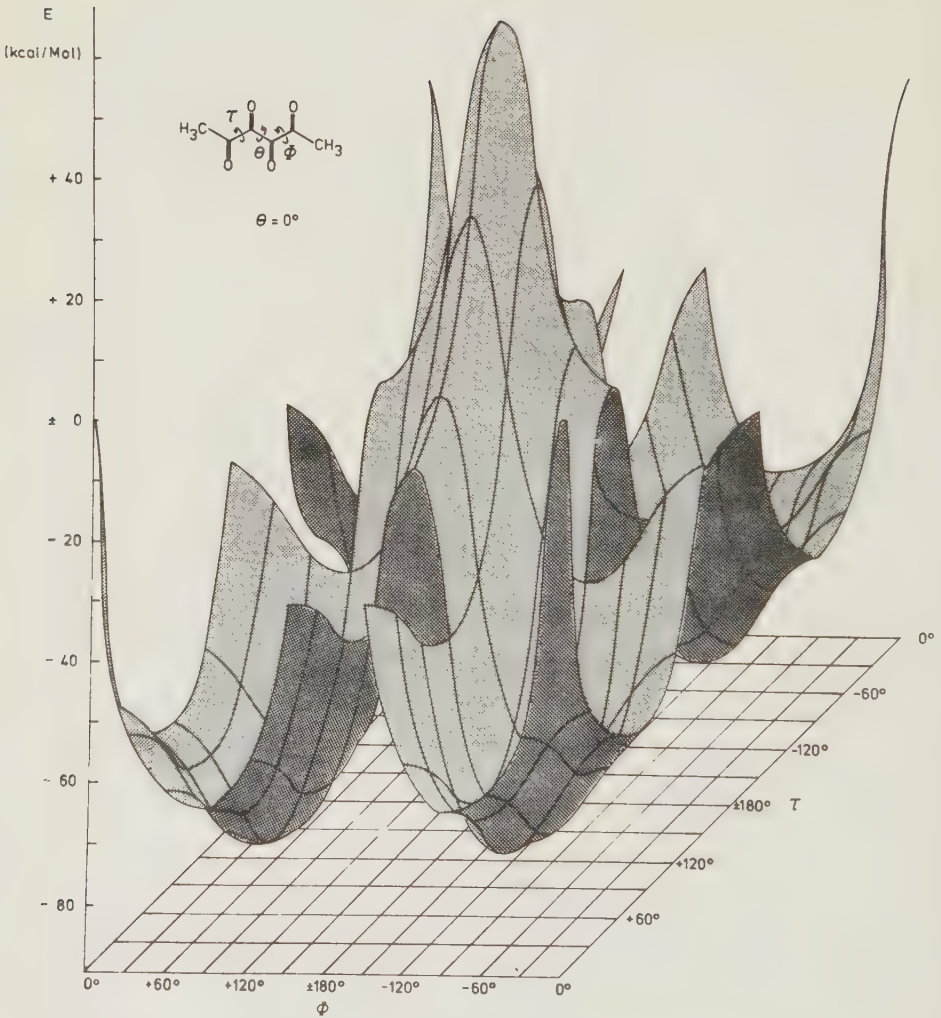


Abb. 2: MINDO/2-Energiefläche des Dimethyltetraketons in Funktion der Verdrillungswinkel τ und ϕ ($\theta = 0^\circ$)¹⁶.

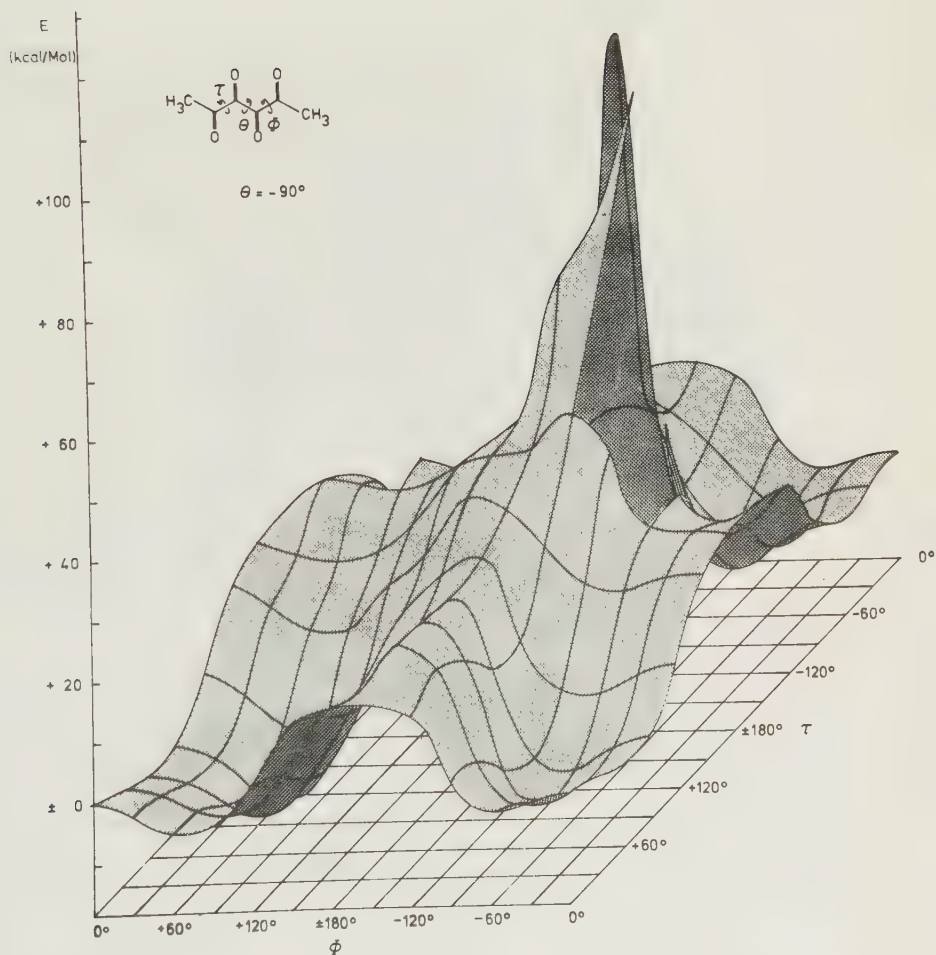


Abb. 3: MINDO/2-Energiefläche des Dimethyltetraketons in Funktion der Verdrillungswinkel τ und ϕ ($\theta = -90^\circ$) 16.

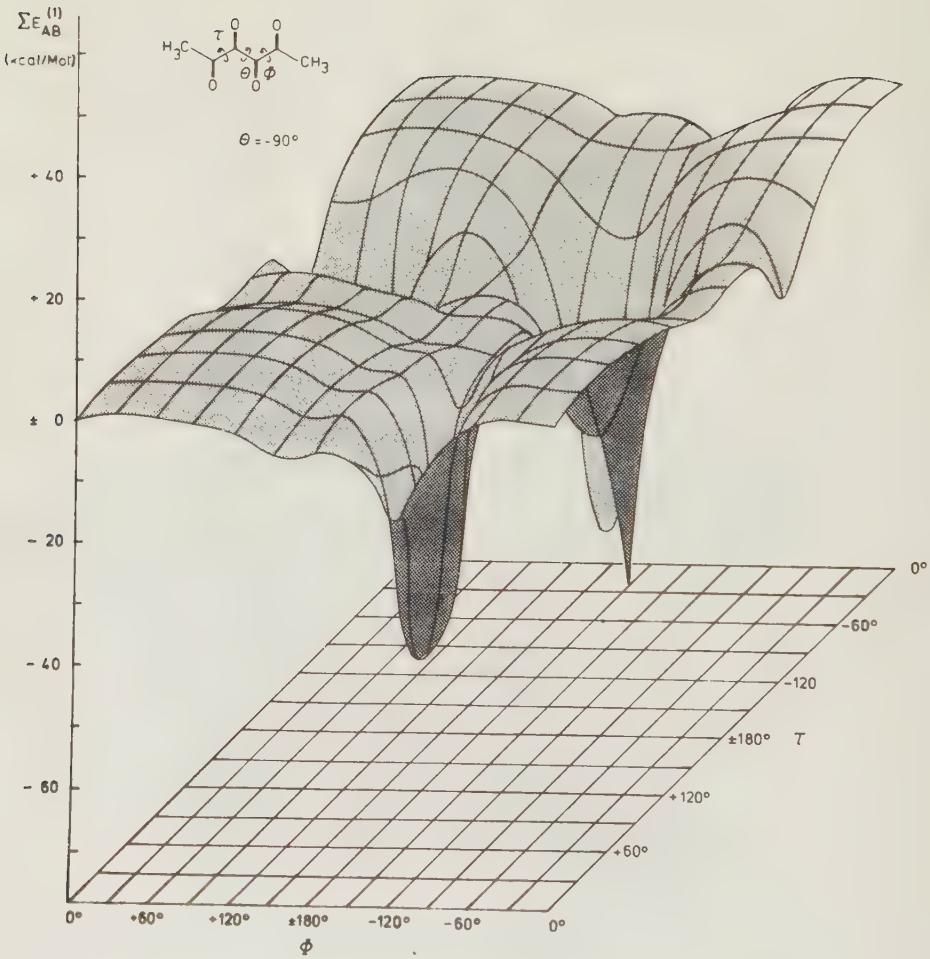


Abb. 4: Summe der MINDO/2-Resonanzwechselwirkungen ($\Sigma E_{AB}^{(1)}$) für Dimethyltetraketon in Funktion von τ und ϕ ($\theta = -90^\circ$) ¹⁶.

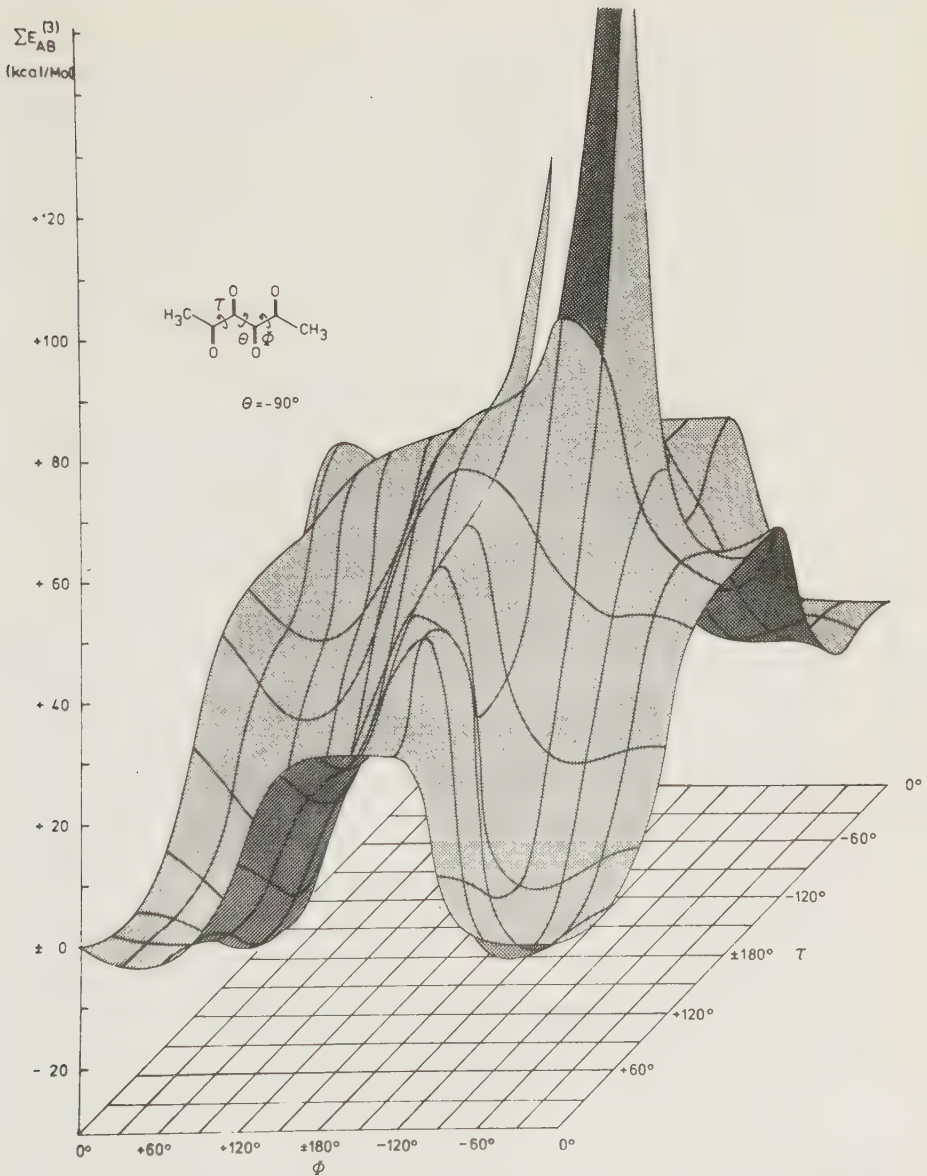


Abb. 5: Summe der elektrostatischen Wechselwirkungen ($\Sigma E_{AB}^{(3)}$) für Dimethyltetraketon nach dem MINDO/2-Verfahren in Funktion von τ und ϕ ($\theta = -90^\circ$) ¹⁶.

Die zugehörigen Energieflächen für $\Theta = 0^\circ$ sowie im Bereich des Minimumswinkels ($\Theta = -90^\circ$) bei Variation von τ und ϕ zeigen Abb. 2 und 3. Wie hieraus ersichtlich sollten nach dem MINDO/2-Verfahren koplanare Einstellungen der Carbonylgruppen gegenüber verdrehten erheblich benachteiligt sein. Eine Überprüfung dieser vom Modell möglicherweise übertriebenen Effekte an Hand experimenteller Daten ist jedoch nicht möglich, da Tri- und Tetraketone bislang nicht strukturell untersucht wurden.

Die Energieflächen der Abb. 1-3 können durch Aufgliederung der zugrundeliegenden MINDO/2-Gesamtenergien (E) in Ein- (E_A) und Zweizentren-Beiträge (E_{AB}) analysiert werden:

$$E = \sum_A E_A + \sum_A \sum_B E_{AB}^{(1-3)} \quad (5)$$

Neben dem Einzentrenterm

$$E_A = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu} (U_{\mu\mu} + \frac{1}{4} P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu}) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^A \sum_{\nu}^A \{ P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} [(\mu\mu|\nu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\nu|\mu\nu)] + P_{\mu\nu}^2 [\frac{3}{2}(\mu\nu|\mu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\mu|\nu\nu)] \} \quad (6)$$

tragen drei Zweizentrensterme zur Gesamtenergie bei:

$$E_{AB}^{(1)} = 2 \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu} \beta_{AB} S_{\mu\nu} (I_{\mu} + I_{\nu}) \quad (\text{Resonanzwechselwirkung}) \quad (7)$$

$$E_{AB}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu}^2 \gamma_{AB} \quad (\text{Austauschwechselwirkung}) \quad (8)$$

$$E_{AB}^{(3)} = P_{AA} P_{BB} \gamma_{AB} - P_{AA} Z_B \gamma_{AB} - P_{BB} Z_A \gamma_{AB} + Z_A Z_B \gamma_{AB} \quad (\text{Elektrostatische}) \quad (9a)$$

$$+ (Z_A Z_B R_{AB}^{-1} - Z_A Z_B \gamma_{AB}) e^{-\alpha_{AB} R_{AB}} \quad (\text{Wechselwirkung}) \quad (9b)$$

Mit dieser Energieaufspaltung sollten sich Hinweise auf jene Terme gewinnen lassen, die Minimumslage und Rotationsschwellen in Tri- und Tetraketonen weitgehend bestimmen.

Eine Gegenüberstellung der jeweils alle auftretenden Wechselwirkungen enthaltenden $\sum E_{AB}^{(1)}$ - und $\sum E_{AB}^{(3)}$ -Energieflächen ($\Theta = -90^\circ$) des Dimethyltetraketons findet sich in Abb. 4.

Der Vergleich zeigt, daß eine τ, Φ -Variation im Bereich des Minimums ($\tau, \Phi = 0-150^\circ, \Theta = -90^\circ$) die Summe aller Resonanzwechselwirkungen ($\Sigma E_{AB}^{(1)}$) betragsmäßig kaum verändert (Abb. 4), während $\Sigma E_{AB}^{(3)}$ (Abb. 5) analog der Gesamtenergie (Abb. 3) erheblich beeinflußt wird. Austauschwechselwirkungen ($\Sigma E_{AB}^{(2)}$) bleiben für entsprechende Verdrillungswinkel weitgehend konstant. Eine selektive Zerlegung der gesamten elektrostatischen Wechselwirkungen in entsprechende Atom-Atom-Beiträge zeigt, daß nichtbindende O....O- und C....O-Wechselwirkungen hauptsächlich Minimumlage und Rotationsschwellen bestimmen (Abb. 6). Einflüsse endständiger Methylgruppen sind demgegenüber vernachlässigbar gering. Das durch die Resultierende in Abb. 6 beschriebene Minimum ($\tau, \Phi \sim 65^\circ, \Theta \sim -65^\circ$) repräsentiert bereits befriedigend die durch Einbeziehung aller E_A - und $E_{AB}^{(1-3)}$ -Beiträge erhältlichen genauen Minimumswinkel von $\pm 75^\circ$ (vgl. Abb. 7). Die Einstellung der günstigsten Konformation wird somit im MINDO/2-Modell durch eine Konkurrenz nichtbindender elektrostatischer Wechselwirkungen, der positiven O....O- und negativen C....O-Beiträge erzwungen. Gerade die unbefriedigende Berücksichtigung der Kern-Kern-Wechselwirkungen (9b), des Hauptbeitrages in $E_{AB}^{(3)}$, war indes Anlaß für eine Erweiterung des MINDO/1- zum MINDO/2-Verfahren; deshalb haben wir ausschließlich letzteres für die vorliegende Energiebetrachtung eingesetzt.

Die vom MINDO/2-Modell für Dialkyltetraketone geforderte gegenläufige Auslenkung der Acylgruppen aus der Ebene der Kohlenstoffatome ($(3): \tau, \Phi > 0^\circ, \Theta < 0^\circ$) entspricht somit übereinstimmend mit Ergebnissen an Triketonen⁹ einer Helix-Konformation der Polyketon-Kette. Abb. 7 zeigt eine Minimisierung der

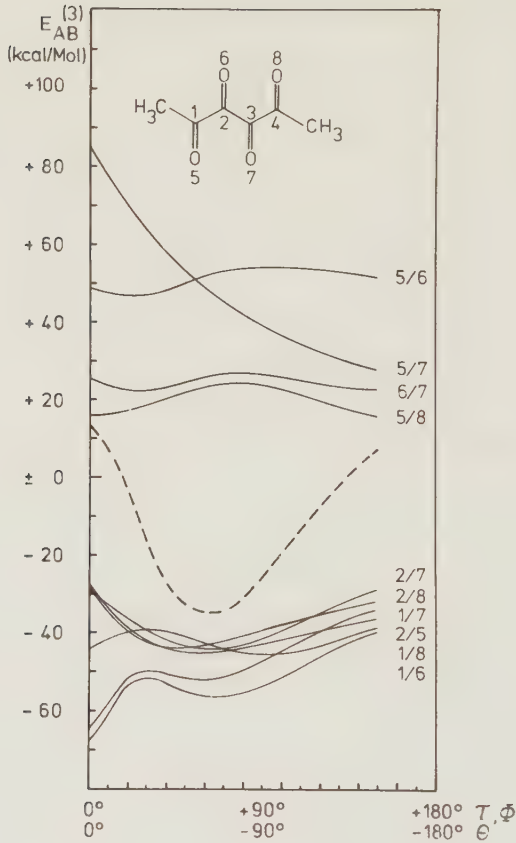


Abb. 6: MINDO/2- $E_{AB}^{(3)}$ -Einzelbeiträge nichtbindender O...O- und C...O-Wechselwirkungen des Dimethyltetraketons in Funktion von τ , ϕ und θ (die Ordinate der Resultierenden ---- ist um 100 kcal/Mol linear verschoben)

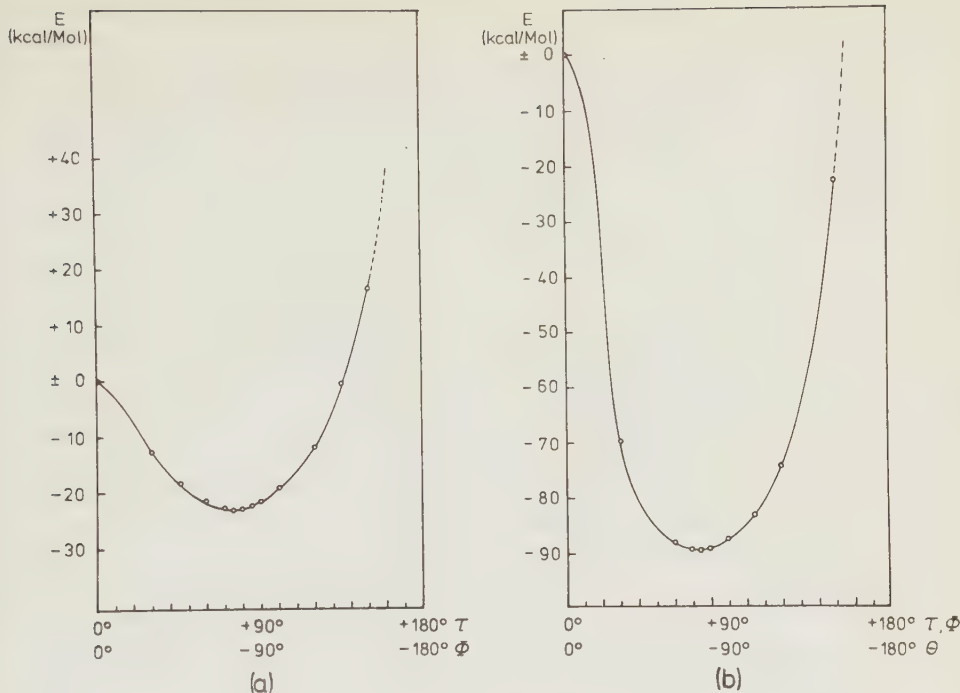


Abb. 7: MINDO/2-Gesamtenergie des Dimethyltri-(a) und Dimethyl-tetraketons (b) in Funktion der Helixwinkel

Gesamtenergie des Dimethyltri-(a) und -tetraketons (b), bei der ausschließlich betragsmäßig gleiche, aber gegenläufige Verdrillungen („Helixwinkel“; (2): $\tau = -\Phi$; (3): $\tau, \Phi = -\Theta$) angenommen wurden. Diese MINDO/2-Minimierung unter Beschränkung auf Helixwinkel, liefert für Dimethyltri- und -tetraketon an Stelle einer Auslenkung um $\pm 90^\circ$ die insgesamt günstigste Konformation bei Winkeln von $\pm 75^\circ$.

Die numerischen Aussagen des MINDO-Modells bezüglich der Verdrillungswinkel sollten jedoch nicht überbewertet werden, da die durchgeführten Geometrieminimierungen auf ver-

einfachenden Annahmen beruhen: die eingesetzten Bindungsabstände und -winkel entsprechen Standardwerten des Diacetyls und wurden bei Variation von τ, ϕ (und θ) unverändert beibehalten („rigid rotor“¹⁹). Entscheidend sind hingegen die durch Energieaufspaltung belegten geringen sterischen Effekte der Methylsubstituenten sowie die vom Modell geforderte Helix-Konformation mit gleichen Verdrillungswinkeln für Dimethyltri- und -tetraketon. So wurde das Vorliegen einer Helix-Konformation für das strukturell nahe verwandte Acetylaceton $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ unterdessen durch Elektronenbeugung experimentell bewiesen²⁰.

An Hand der PE-Spektren dialkylsubstituierter Tri- und Tetraketone soll im folgenden versucht werden durch eine Korrelation gemessener Ionisierungsenergien und berechneter Orbitalenergien weitere Aufschlüsse über das Vorliegen derartiger nichtplanarer Konformationen zu gewinnen.

4.4 Photoelektronenspektren von Tri- und Tetraketonen

Die mit einem Perkin-Elmer PS 16 registrierten PE-Spektren offenkettiger Dialkyl- und Arylalkyltriketone sind in Abb.8 und 9 einander gegenübergestellt; die vertikalen Ionisierungsenergien der ersten Banden (① - ③) sowie nach dem MINDO/2- und modifizierten CNDO-Verfahren berechneten n-Orbitalenergien enthält Tab.1.

Die Ionisierung von n-Orbitalen, deren Linearkombinationen durch n/σ -"through bond"-Wechselwirkung²¹ stark aufgespalten sind, führt zu drei deutlich ausgeprägten Banden im PE-Spektrum dialkylsubstituierter Triketone (① - ③) (vgl. Abb.8 und Tab.1)⁹. Zwischen theoretisch berechneten n-Orbital-

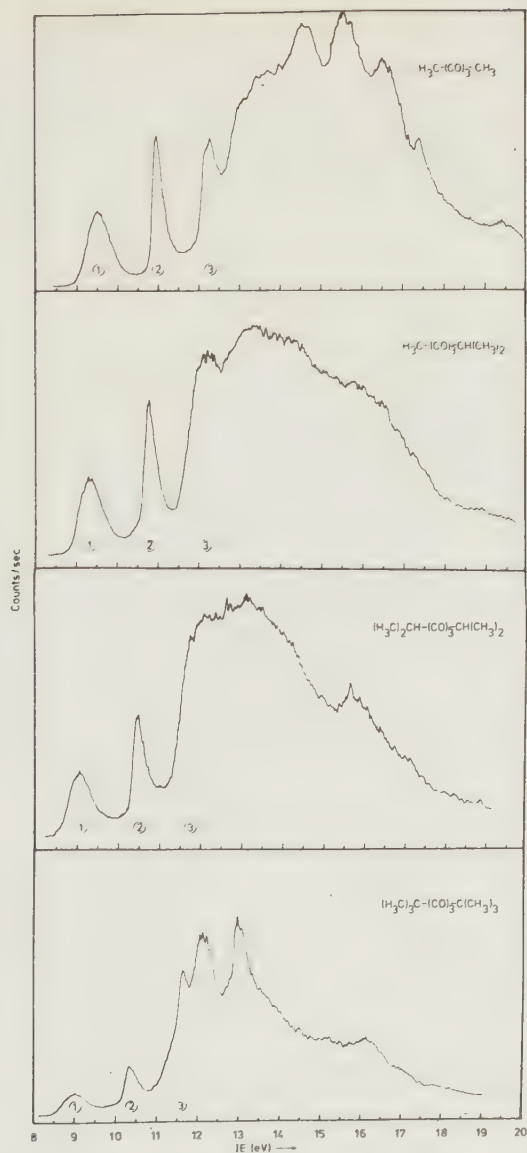


Abb. 8: PE-Spektren von Dimethyl-, Methyl-isopropyl-, Diisopropyl- und Di-tert.-butyltriketon

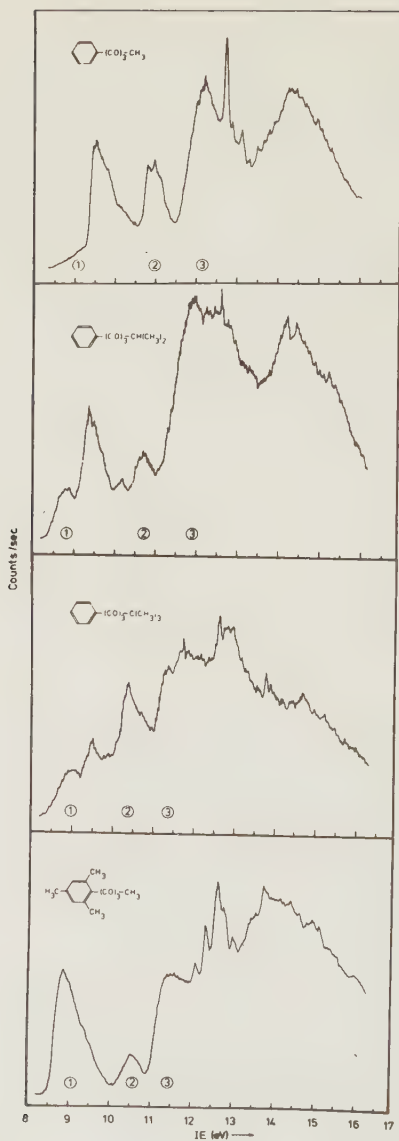


Abb. 9: PE-Spektren von Phenyl-methyl-, Phenyl-isopropyl-, Phenyl-tert.-butyl- und Mesityl-methyltriketon

X-(CO) ₃ -Y X Y	IE _v (eV)	CNDO/2 -E-1 (eV)	MINDO/2 -E (eV)	X-(CO) ₃ -Y X Y		IE _v (eV)
CH ₃ CH ₃	①	9.52	9.31	9.54	①	(9.00)
	②	10.97	11.04	11.04	②	9.51
	③	12.30	12.63	12.21	③	10.96
						12.21
CH ₃ CH(CH ₃) ₂	①	9.33	9.27	9.44	①	8.92
	②	10.79	10.64	10.56	②	9.42
	③	12.24	12.36	11.33	③	10.75
						11.97
CH(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂	①	9.04	9.15	9.31	①	8.93
	②	10.48	10.20	10.18	②	9.51
	③	11.82	11.87	10.92	③	10.37
						11.35
C(CH ₃) ₃ C(CH ₃) ₃	①	9.00	9.07	9.20	①	8.85
	②	10.28	9.97	9.98	②	10.53
	③	11.59	11.38	10.47	③	11.50

Tab.1. Vertikale Ionisierungsenergien IE₁₋₃ (eV) und berechnete n-Orbitalenergien (eV) (τ, φ = ±75°) dialkyl- sowie arylalkylsubstituierter Triketone

energien und vertikalen PE-Ionisierungsenergien, die unter der Annahme der Gültigkeit von Koopmans' Theorem ²² einander gegenübergestellt wurden, besteht eine befriedigende numerische Korrespondenz. Da für alle Dialkyltriketone gleiche Verdrillungswinkel ($\tau, \phi = \pm 75^\circ$) in den Berechnungen zugrundegelegt wurden, liefert die gute Übereinstimmung (Tab. 1) gleichzeitig den Hinweis, daß die Anhebungen der ersten n-Niveaus (①) in der Reihe der Dialkylderivate mit CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ weniger durch sterische, als durch elektronische Effekte bedingt sind. So entspricht die Abnahme der ersten Ionisierungsenergien den substituentenspezifischen PE-Inkrementen, die für sterisch ungestörte Alkylverbindungen RX ($\text{X}=\text{OH}$, CHO , COR , CN , Halogen) abgeleitet wurden ²³. Andererseits sind jedoch vor allem die hochliegenden, stark über das σ -Gerüst delokalisierten n-Orbitale, deren Ionisierungen zu den einzigen eindeutig identifizierbaren PE-Banden (Abb.8: ① - ③) führen, relativ unempfindlich gegen Verdrillungen der Carbonylgruppen. Aus diesem Grund liefert die PE-Spektroskopie zusammen mit Modellrechnungen hier keine ausreichenden Beweise für das Vorliegen planarer oder nichtplanarer Konformationen (vgl. Tab.1). Weiterhin bestätigen die PE-Ergebnisse die unter 3. diskutierten MINDO/2-Energieaufspaltungen, die keine hinreichende Beteiligung von Alkylgruppen bei der Einstellung der günstigsten Konformation ergaben.

In den PE-Spektren der Dialkyltriketone folgen auf die n-Ionisierungen (① - ③) im Bereich $\text{IE} > 12 \text{ eV}$ zumeist intensive Banden, die Ionisierungen aus Orbitalen vom π - und σ -Typ zu-

zuschreiben sind. Eine experimentelle Überprüfung der durch MINDO- und CNDO-Rechnungen geforderten Orbitalreihenfolge wird durch ungenügende Feinstrukturierung dieser Banden erschwert.

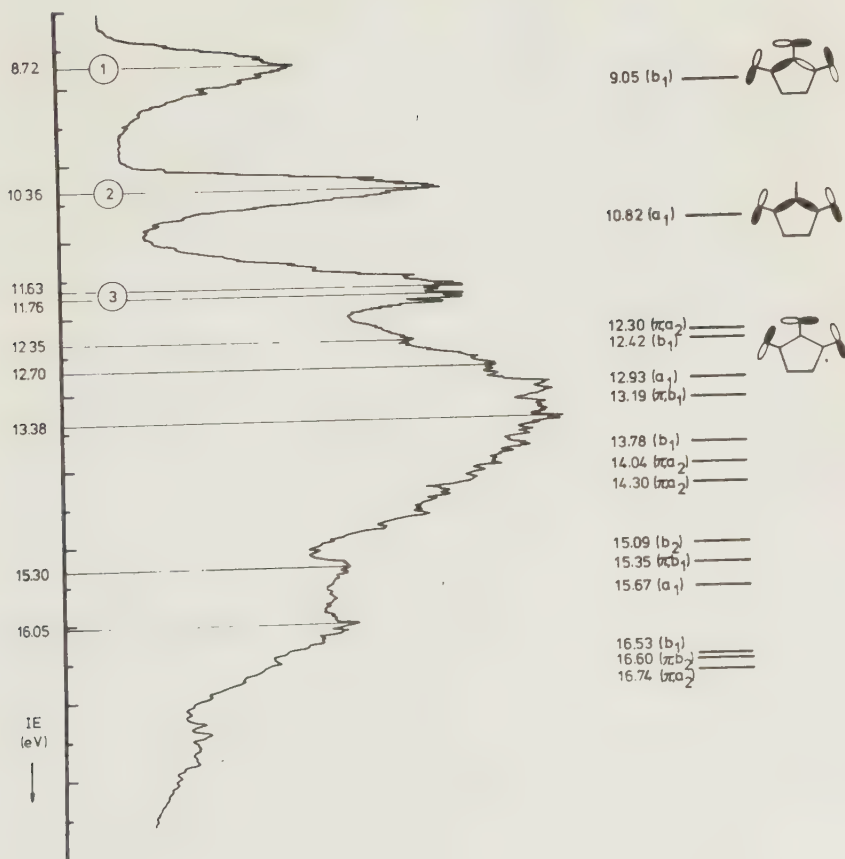
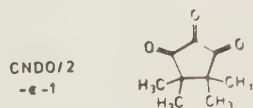


Abb.10. PE-Spektrum und CNDO-Orbitalenergien von 1,1,2,2-Tetramethyl-cyclopentantrion-(3.4.5)

Auch für diese tieferliegenden Orbitale resultiert jedoch - wie z.B. Abb.10 zeigt - eine befriedigende Korrelation berechneter und gemessener Ionisierungsenergien.

Das planare, cyclische Triketon 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentantrion-(3.4.5), mit drei cis-ständigen Carbonylgruppen (Abb.10) weist mit $IE_1=8.72$ eV gegenüber den offenkettigen Triketonen $X-(CO)_3-X$ ($IE_1=9.52, 9.04, 9.00$ eV für $X=CH_3, CH(CH_3)_2, C(CH_3)_3$) die geringste Ionisierungsenergie auf (Tab.1). Dieser Effekt beruht vermutlich weniger auf Konformationsunterschieden, als auf einer verstärkten Destabilisierung durch Zunahme der antibindenden n/σ -"through bond"-Wechselwirkung (vgl. Abb.10) ⁹ in Tetramethyl-cyclopentantrion, da das cyclische σ -Gerüst ($\angle CCC \sim 108^\circ$), gegenüber dem offenkettigen ($\angle CCC \sim 120^\circ$) zunehmend p-Anteile aufweist.

Wie ein Vergleich der PE-Spektren von Triketonen (Abb.8-10) ferner zeigt, sind die drei ersten Banden der planaren, cyclischen Verbindung deutlicher ausgeprägt, als die der offenkettigen Derivate. Nach Orbitaldiagrammen (Abb.10) ⁹ sollte die dritte PE-Bande einer Ionisierung aus relativ lokalisierten n - Orbitalen entsprechen. Eine trotzdem beobachtete Bandenverbreiterung (Abb.8 und 9) beruht auf Überlagerungen mit dem Fuß des anschließenden π, σ -Gebirges. Im cyclischen Triketon ist die dritte Bande sogar um ~ 0.2 eV aufgespalten; eine Deutung dieses Befundes liefern CNDÖ-Rechnungen (Abb.10), die für den betrachteten Energiebereich engaufeinanderfolgende π - und n-Orbitale vorhersagen. Die durch n/σ -Wechselwirkung bedingte Aufspaltung Δn der ersten drei Banden beträgt ~ 3 eV

und liegt damit 0.3-0.5 eV über der offenkettiger Triketone.

In den PE-Spektren der Arylalkyltriketone (Abb.9) sind zusätzlich lokale π -Ionisierungen (π) niedriger Energie durch aromatische Substituenten zu erwarten. Deshalb ist bei diesen Verbindungen selbst eine Zuordnung von n-Ionisierungen nur mit Vorbehalten möglich (Abb.9 und Tab.1: ① - ③). Die zweiten Banden in den PE-Spektren der drei Phenylalkyltriketone bei ~ 9.5 eV entsprechen vermutlich induktiv beeinflussten lokalen π -Ionisierungen der Phenylkerne. Im Mesityl-methyltriketon-Spektrum deutet dementsprechend eine Verbreiterung und Intensitätszunahme der Bande ① eine Überlagerung von n- und lokalen π -Ionisierungen des Mesitylens ($IE_1(C_6H_3(CH_3)_3) = 8.76 \text{ eV}^{24}$) an.

In den PE-Spektren der Tetraketone sind insgesamt vier n-Ionisierungen entsprechende Banden zu erwarten. Die Anwendung des bei der Interpretation der Triketon-PE-Spektren erfolgreichen "through bond"-Konzepts (vgl. ⁹) ermöglicht eine vergleichbare Diskussion der n-Aufspaltungen bei Tetraketonen, die wiederum auf der Wechselwirkung "nichtbindender" n-Orbitale mit σ -Orbitalen des Kohlenstoffgerüsts beruhen. Abb.11 zeigt ein qualitatives Schema der bevorzugten n-Orbitalwechselwirkungen in Tetraketonen, welches vereinfachend den planaren Fall zeigt. Wie für Triketone ist auch hier die Lage der höchsten besetzten Orbitale nur wenig abhängig vom Verdrillungswinkel, so daß das qualitative Diagramm für planare und nichtplanare Konformationen in gleicher Weise gültig ist.

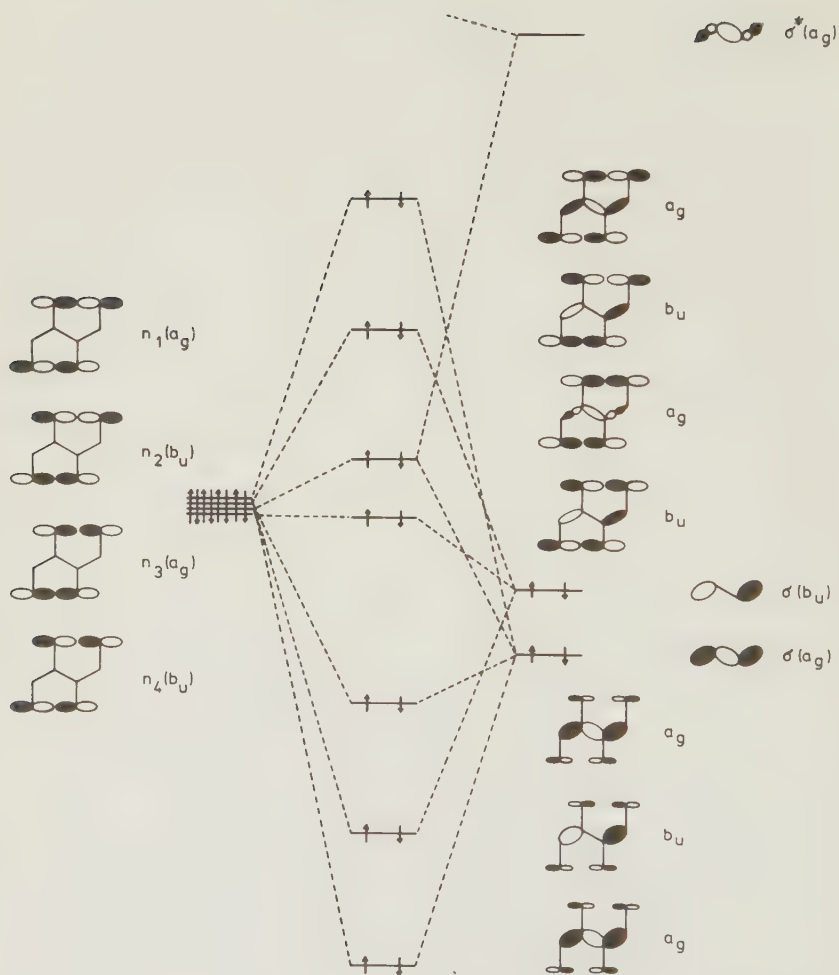
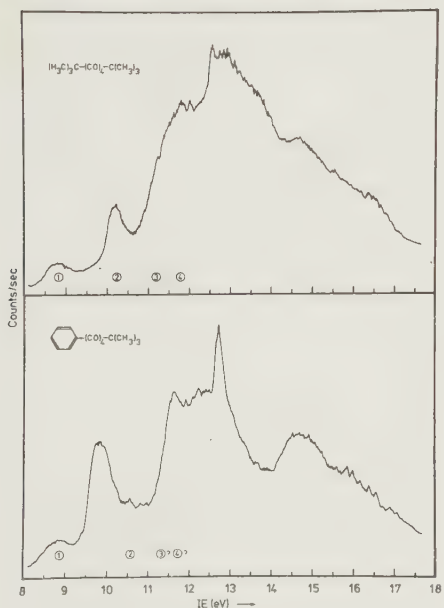


Abb. 11: Qualitative Darstellung der n -Orbitalwechselwirkung in planaren Tetraketonen

Vernachlässigt man Effekte einer "through space"-Wechselwirkung²¹, so sollten die Linearkombinationen der vier n-Orbitale (n_1 - n_4) Entartung aufweisen (Abb.11). Durch symmetriegerechte Kombination mit energetisch günstigen σ -Gerüstorbitalen resultiert ein Aufspaltungsschema, in dem vier der obersten besetzten (n-) Orbitale nach steigender Energie zunehmend anti-bindende n/ σ -Wechselwirkungen besitzen. Nach Modellrechnungen deuten die Koeffizienten des dritthöchsten besetzten Orbitals eine Mischung von n_3 mit dem tieferliegenden $\sigma(a_g)$ - sowie dem höherliegenden unbesetzten $\sigma^*(a_g)$ -Orbital an.

Da Versuche zur Synthese eines Dimethyltetraketons erfolglos verliefen, lassen sich diese Vorhersagen nur am Di-tert.-butyltetraketon, der einfachsten experimentell zugänglichen Dialkylverbindung, überprüfen. Das zugehörige PE-Spektrum



(Abb.12) besitzt im Bereich niedriger Ionisierungsenergien in der Tat vier, allerdings zum Teil mäßig ausgeprägte Banden (① - ④) bei 8.80, 10.20, 11.20 und 11.78 eV, die nach CNDO- und MINDO-Rechnungen (Tab.2) den qualitativ diskutierten, verschieden stark über das σ -Gerüst delokalisierten n-Orbitalen n_1 , n_2 , n_3 , n_4 (Abb.11) entsprechen.

Abb. 12: PE-Spektren von Di-tert.-butyl- und Phenyl-tert.-butyltetraketon

$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-(\text{CO})_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$				$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CO})_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	
IE_v				IE_v	
(eV)	$-\epsilon-1$ (eV)	$-\epsilon$ (eV)		(eV)	
①	8.80	9.05	9.22	①	8.85
				②	9.82
②	10.20	9.85	9.80	③	10.55
③	11.20	11.15	10.71	④ ?	10.90
④	11.78	11.84	10.78	⑤ ?	11.60

Tab.2. Vertikale Ionisierungsenergien IE_{1-4} (eV) und berechnete n-Orbitalenergien (eV) ($\tau\phi=75^\circ$, $\theta=-75^\circ$) von Di-tert.-butyl- und Phenyl-tert.-butyltetraketon

Die Gesamtaufspaltung Δn der vier ersten Banden des Di-tert.-butyltetraketons beläuft sich auf 3 eV und ist damit um ~ 0.4 eV größer als die der drei ersten Banden des entsprechenden Triketons (Tab.1 und 2).

Im PE-Spektrum des Phenyl-tert.-butyltetraketons (Abb.12, Tab.2) sollten wie in aromatisch substituierten Triketonen (Abb.9) im Bereich $\text{IE} < 10$ eV zusätzlich lokale π -Ionisierungen des Phenylkerns auftreten, die eine Identifizierung der n-Ionisierungen (① - ④) erschweren.

LITERATUR

- 1 J.Kroner, W.Strack und D.Proch, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 2 A.Y.Meyer und Y.Kesten, Theoret.chim.Acta (Berl.) 20, 352 (1971) sowie dort zitierte Literatur.
- 3 J.M.Hollas, Spectrochim.Acta 19, 1425 (1963); F.L.Pilar, J.chem.Physics 47, 5375 (1967); L.W.Chow und N.L.Allinger, Tetrahedron 26, 3717 (1970).
- 4 D.W.Turner, C.Baker, A.D.Baker und C.R.Brundle, 'Molecular Photoelectron Spectroscopy', London, Wiley (1970); D.W. Turner, Phil.Trans.Roy.Soc.Lond. A 268, 7 (1970).
- 5 J.R.Swenson und R.Hoffmann, Helv.chim.Acta 53, 2331 (1970); D.O.Cowan, R.Gleiter, J.A.Hashmall, E.Heilbronner und V. Hornung, Angew.Chem. 83, 405 (1971).
- 6 H.Kato, H.Konishi, Y.Yamabe und T.Yonezawa, Bull.chem.Soc. Japan 40, 2761 (1967); W.Hug und G.Wagnière, Theoret.chim. Acta (Berl.) 18, 57 (1970); W.Hug, J.Kuhn, K.J.Seibold, H. Labhart und G.Wagnière, Helv.chim.Acta 54, 1451 (1971); T.-K.Ha und W.Hug, Helv.chim.Acta 54, 2278 (1971); O.Gropen und H.M.Seip, Chem.Phys.Letters 11, 445 (1971).
- 7 M.Calvin und C.L.Wood, J.Amer.chem.Soc. 62, 3152 (1940).
- 8 L.Horner und F.Maurer, Chem.Ber. 101, 1783 (1968).
- 9 J.Kroner und W.Strack, Angew.Chem. 84, 210 (1972); Angew. Chem.internat.Edit. 11, 220 (1972).
- 10 J.Kroner, D.Proch, W.Fuß und H.Bock, Tetrahedron 28, 1585 (1972).
- 11 J.Kroner und D.Proch, Veröffentlichung in Vorbereitung.

- 12 J.Del Bene und H.H.Jaffé, J.chem.Physics 48, 1807, 4050 (1968); 49, 1221 (1968); 50, 563, 1126 (1969).
- 13 M.J.S.Dewar und E.Haselbach, J.Amer.chem.Soc. 92, 590 (1970); N.Bodor, M.J.S.Dewar, A.Harget und E.Haselbach, J.Amer.chem.Soc. 92, 3854 (1970); N.Bodor und M.J.S.Dewar, J.Amer.chem.Soc. 92, 4270 (1970); N.Bodor, M.J.S.Dewar und S.D.Worley, J.Amer.chem.Soc. 92, 19 (1970).
- 14 K.Ohno, Theoret.chim.Acta 2, 219 (1964).
- 15 J.E.LuValle und V.Schomaker, J.Amer.chem.Soc. 61, 3520 (1939).
- 16 Jeder Achsenabschnitt der τ, Φ -Koordinaten entspricht einer berechneten Energiekurve. Durch Projektion in die τ, Φ -Ebene können Energiewerte beliebiger Punkte der Energiefläche graphisch ermittelt werden. Der Bezugspunkt ($E=0$) ist auf einen willkürlichen Startwert der Winkelkoordinaten bezogen. undefinierte Teilbereiche der Abb. entsprechen Konformationen, für die - meistens aufgrund zu geringer interatomarer Abstände - keine Selbstkonsistenz erzielt wurde.
- 17 M.S.Gordon, J.Amer.chem.Soc. 91, 3122 (1969).
- 18 G.Klopman und B.O'Leary, Fort.chem.Forschung 15, 445 (1970)
- 19 L.Radom und J.A.Pople, J.Amer.chem.Soc. 92, 4786 (1970).
- 20 A.H.Lowrey, C.George, P.D'Antonio und J.Karle, J.Amer.chem.Soc. 24, 6399 (1971).
- 21 R.Hoffmann, A.Imamura und W.J.Hehre, J.Amer.chem.Soc. 90, 1499 (1968); J.R.Swenson und R.Hoffmann, Helv.chim.Acta 53, 2331 (1970).
- 22 T.Koopmans, Physica 1, 104 (1933); W.G.Richards, Int.J. Mass Spectrom.Ion Physics 2, 419 (1969).

- 23 B.J.Cocksey, J.H.D.Eland und C.J.Danby, J.chem.Soc. B
1971, 790.

5. ABSORPTIONSSPEKTREN DIALKYL- UND ARYLALKYL- SUBSTITUIERTER TRIKETONE

5.1 Dialkylsubstituierte Triketone

Im Gegensatz zu den 1.2-Diketonen ¹⁻⁵, die in ihren Elektrospektren eine deutliche Aufspaltung der langwelligen $n \rightarrow \pi^*$ -Banden zeigen (Tab. 1), ist eine ähnlich klare Separierung der drei $n \rightarrow \pi^*$ -Banden in den Lösungsspektren der alkylierten 1.2.3-Triketone (Abb. 1, Tab. 1) nicht zu erkennen. Mit Ausnahme des 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentantrions-(3.4.5) (10) wird die Bandenlage des ersten $n \rightarrow \pi^*$ -Maximums bei $\sim 22000 \text{ cm}^{-1}$ von der Art der Substituenten $R_{1,2}$ am Tricarbonylchromophor kaum beeinflusst, die molaren Extinktionen nehmen jedoch in der Reihe $R_{1,2} = \text{CH}_3 < \text{CH}(\text{CH}_3)_2 < \text{C}(\text{CH}_3)_3$ deutlich zu (Tab. 1). Die in Tab. 1 vergleichsweise mitaufgeführten n-Hexan-Absorptionsmaxima entsprechender 1.2-Diketone ¹ zeigen bezüglich dieses

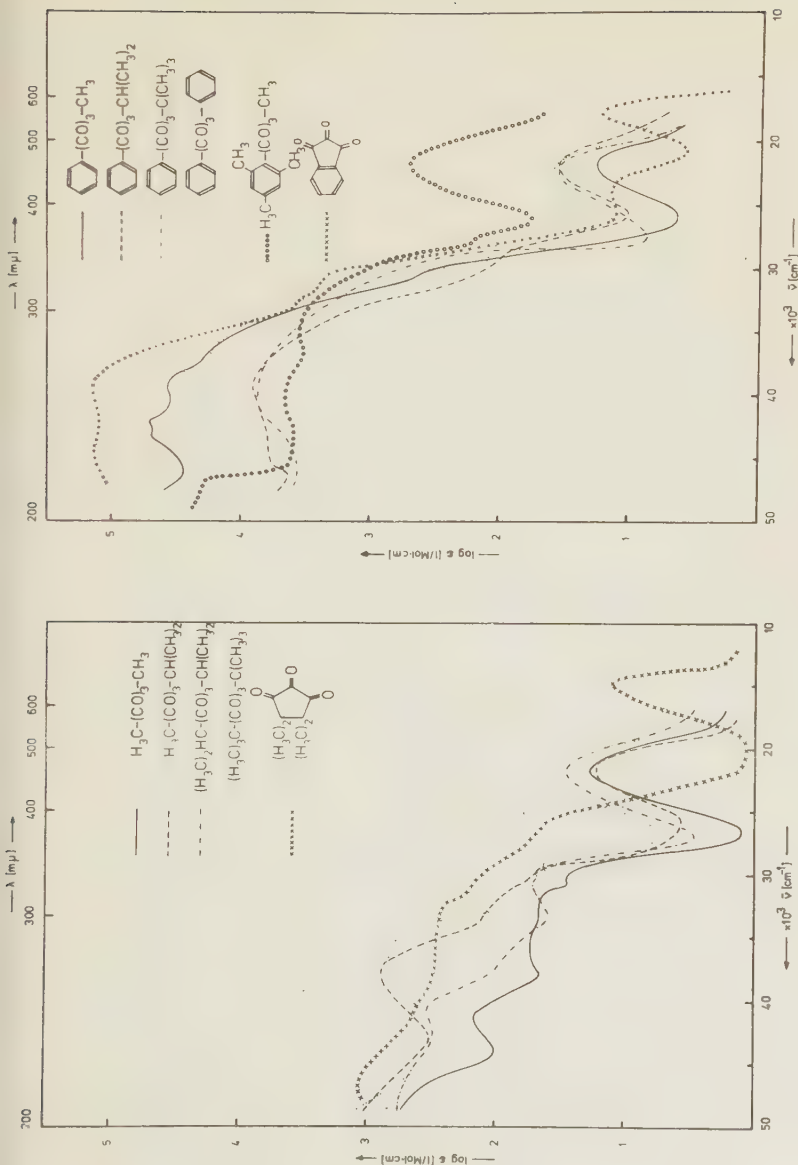


Abb. 1. Lösungsspektren dialkylsubstituierter 1,2,3-Triketone

Abb. 2. Lösungsspektren arylalkylsubstituierter 1,2,3-Triketone

(Lösungsmittel = n-Hexan für offenkettige, Dioxan für cyclische Triketone)

$R_1(CO)_nR_2$									
R_1	R_2	$\bar{\nu}^{UV}$	ϵ	$\bar{\nu}^{UV}$	ϵ	R_1	R_2	$\bar{\nu}^{UV}$	ϵ
		n-2		n-3				n-3	
CH_3	CH_3	23700 (23) 36500 (16)	22270 (4) (a) 30300 (28) 32780 (47)	21830 (19) (a) 30000 (470) 39520 (37950) 43290 (51000)	14850 (15) (a) 26000 (40) (a) 30000 (100) (a) 32500 (250) 47000 (1000)				
CH_3	$CH(CH_3)_2$	27740 (10) (a) 29000 (95) (a) 32500 (100) 36760 (142)	21740 (8) (a) 29000 (95) (a) 32500 (100) 36760 (142)	21880 (35) (a) 28500 (80) 39210 (8100) 22470 (56) 39210 (7270)	17750 (16) 24000 (15) (a) 30500 (2140) (a) 32500 (2260) 39000 (130000) 44500 (130000)				
$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$	21740 (8) 30770 (22) (a) 35500 (77) 40820 (338) 48780 (508)	21740 (8) 30770 (22) (a) 35500 (77) 40820 (338) 48780 (508)	22250 (58) (a) 28000 (100) (a) 30250 (560) 35000 (17800)					
$C(CH_3)_3$	$C(CH_3)_3$	26700 (17) 35200 (53) (a) 47000 (317)	22920 (54) 32260 (105) 36560 (1960)	21750 (500) (a) 27500 (160) 35000 (3350) 40060 (4470) (a) 47000 (27000)					

Tab.1. UV-Absorptionsmaxima $\bar{\nu}^{UV}$ (cm^{-1})/ ϵ ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) dialkyl- und arylalkylsubstituierter

Di- und Triketone ((s)=Schulter)

ersten $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs eine ausgeprägte Substituentenabhängigkeit und Solvatochromieeffekte. Beim Übergang n -Hexan $\rightarrow$ Dioxan sind für Triketone dagegen nur äußerst schwache Verschiebungen (50 - 100 cm^{-1}) zu beobachten. Das polarere Methanol ist wegen Halbacetalbildung als Lösungsmittel nicht geeignet. Die geringen Extinktionen der ersten Bande belegt in allen Fällen deutlich das Vorliegen verbotener $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Die zweite $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption der Triketone - in einigen Fällen wie bei Diketonen mäßig schwingungsstrukturiert - ist nur in den Spektren der symmetrischen Dimethyl-(1) ($\bar{\nu}_m = 30300 \text{ cm}^{-1} / \epsilon_m = 28$), Diisopropyl-(2) ($\bar{\nu}_m = 30770 \text{ cm}^{-1} / \epsilon_m = 52$) und Di-tert.-Butylverbindung (4) ($\bar{\nu}_m = 32260 \text{ cm}^{-1} / \epsilon_m = 103$) exakt zu lokalisieren. Die Bande tritt gegenüber Diketonen um 3 - 4000 cm^{-1} bathochrom verschoben auf und ist ebenfalls kaum substituentenabhängig.

5.2 Ergebnisse der Rechnung und Interpretation der Spektren

Die Minimisierung der Geometrie des Pentantrions in Funktion der Verdrillungswinkel τ und ϕ nach dem MINDO/2-Verfahren (vgl. 3. und 4.) liefert einen vom CNDO/2-Verfahren nur um 5° abweichenden Wert der Helixwinkel ($\tau, \phi_{\text{MINDO/2}} = \pm 75^\circ$; $\tau, \phi_{\text{CNDO/2}} = \pm 80^\circ$), so daß es gerechtfertigt erscheint einer Betrachtung der angeregten Zustände nach dem modifizierten CNDO-CI ("Configuration Interaction")-Verfahren die MINDO/2-Grundzustandsgeometrie von $\tau, \phi = \pm 75^\circ$ zugrunde zu legen.

Der Diskussion der Ergebnisse sei in Abb. 3 eine Darstellung der CNDO-Singulettübergänge (unter Einschluß von 30 angeregten Konfigurationen) des Pentantrions in Funktion der Helixwinkel vorausgestellt.

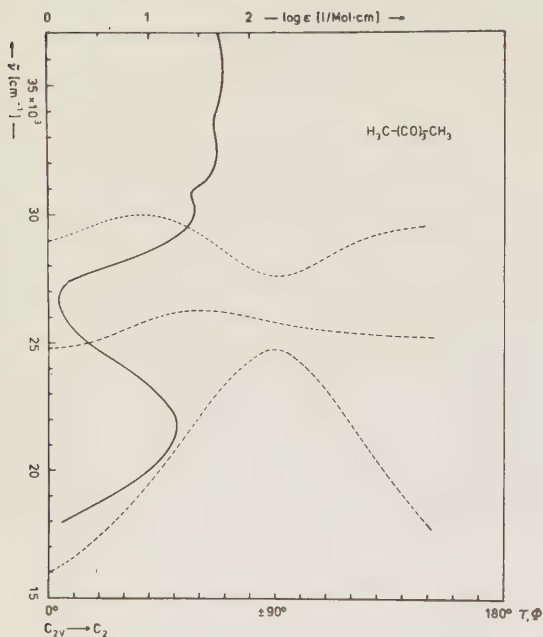


Abb.3. Elektronenspektrum des
Pentantrions — ($< 37000 \text{ cm}^{-1}$)
sowie CNDO-CI-Anregungsenergien
----- in Funktion der Helixwinkel
 τ und ϕ

$R_1-(CO)_3-R_2$	Nr.	$\bar{\nu}^{UV}$	ΔE CNDO-CI
$CH_3 \quad CH_3$	<u>1</u>	22270 30300 32780	23940 26200 28400
$CH_3 \quad CH(CH_3)_2$	<u>2</u>	21740 29000 32500	23480 25110 25600
$CH(CH_3)_2 \quad CH(CH_3)_2$	<u>3</u>	21740 30770 35500	22900 25290 27500
$C(CH_3)_3 \quad C(CH_3)_3$	<u>4</u>	22320 32260	23180 24300 28500
	<u>10</u>	14850 26000 30000	17520 25470 29910

Tab.2. Vergleich gemessener und berechneter $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien dialkylsubstituierter Triketone ($\tau, \phi = \pm 75^\circ$)

ist das unterste unbesetzte $\pi(b_2)$ -Niveau, da es entlang der Carbonylkohlenstoffkette π -bindend ist. Der Verlauf der Gesamtenergiekurve des ersten Anregungszustandes (1A_2 für $\tau, \phi = \pm 0^\circ$, 1A für $\tau, \phi \neq \pm 0^\circ$) weist bei $\tau, \phi = \pm 0^\circ$ ein stark ausgeprägtes Energieminimum auf. Demzufolge sollte der erste Übergang im Pentantrion (1) mit einer Geometrieänderung verdrillt ($C_2(^1A_2) \rightarrow \text{trans-coplanar } (C_{2v}(^1A_2))$) verbunden sein. Wie des weiteren aus Abb.4 hervorgeht, kann nach höheren Anregungsenergien hin eine Konkurrenz zwischen gewinkelten ($^1B, ^1A$) und angenähert planaren (1B_2) Anregungszuständen Anlaß zu einer Vielfalt von Banden geben.

Für Konformationsunterschiede von Grund- und Anregungszuständen der Dialkyltriketone lassen sich aus den UV-Spektren (Abb.1) folgende Argumente gewinnen:

- a) das Verhältnis der Halbwertsbreiten von erstem und zweitem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Dialkyltriketone legt nahe, daß zwischen Grund- und erstem $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungszustand stärkere Geometrieunterschiede bestehen als zwischen Grund- und zweitem $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungszustand (2);

R_1	R_2	Halbwerts- breiten- verhältnis	
CH_3	CH_3	1.46	
$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$	1.42	(2)
$C(CH_3)_3$	$C(CH_3)_3$	1.38	

eine Bandenverbreiterung - auch ausdrückbar durch unterschiedliche Frank-Condon-Faktoren - tritt dann ein, wenn die Wellenfunktion von Grund- und Anregungszustand nur mäßig überlappen

- b) die allgemeine Intensitätserhöhung der zweiten $n \rightarrow \pi^*$ -Bande spricht für eine dem Grundzustand ähnliche Geometrie des zweiten Anregungszustandes (vgl. a) und Abb.4)
- c) im cyclisch fixierten System des 1.1.2.2-Tetramethylcyclopentantrions-(3.4.5) (10) können nur Anregungszustände angenähert ebener (C_{2v} -) Geometrie auftreten. Nach Abb.3 sollte für ein solches cis-coplanares System der erste $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei $\sim 18000 \text{ cm}^{-1}$ auftreten. Diese Erwartung wird durch das UV-Spektrum ($\bar{\nu}_m = 14850 \text{ cm}^{-1} / \epsilon_m = 13$) (Abb.1, Tab.1) und durch das Ergebnis der CNDO-CI-Rechnung an 10 (Tab.2) bestätigt.

Die UV-Spektren der dialkylsubstituierten Triketone (Abb.1) geben somit starke zusätzliche Hinweise auf eine verdrehte Grundzustandskonformation, wenngleich nicht notwendigerweise nach Art eines Helixmodells.

5.3 Arylalkylsubstituierte Triketone

Sterische Überlegungen und Konformationsstudien an Benzil⁶⁻¹¹ und Aryltetraketonen¹² fordern eine koplanare Einstellung der α -Carbonylgruppe zum aromatischen Kern^{6,11,13}, sowie eine Auslenkung der beiden Benzoylgruppen um 83° aus der trans-Lage¹¹.

Die UV-Spektren der Arylalkyltriketone (Abb.2) sind im langwelligeren Bereich durch eine intensive 1L_b -Aromatenbande gekennzeichnet, welche den zweiten $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang nur noch als Schulter im Bandenanstieg erkennen lassen. Die Lagekonstanz des ersten $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs ($21800\text{--}22500 \text{ cm}^{-1}$ (Tab.1)), der gegenüber dem entsprechend substituierten Arylalkyldiketone um $\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$

bathochrom verschoben erscheint, sowie die - analog 10 - stark langwellige Verschiebung dieser Bande im Indantrion 11 ($\bar{\nu}_m = 17750 \text{ cm}^{-1}$) werden vermutlich durch eine helixartige Verdrillung der Carbonylkette im Grundzustand von 5 - 9 sowie eine bevorzugt trans-coplanare Anordnung im ersten angeregten Zustand hervorgerufen (vgl. 5.2).

Eine auffallend hohe Extinktion weist die erste Bande von 9 ($\bar{\nu}_m = 21750 \text{ cm}^{-1} / \epsilon_m = 500$ (Tab.1)) auf. Da o-Methylgruppen des Mesitylrestes eine orthogonale Einstellung von α -Carbonylgruppe und aromatischen Ring erzwingen ¹⁵, sollten sich die Geometrien von Grund- und erstem Anregungszustand nicht wesentlich unterscheiden und die hohe Extinktion aus dem Frank-Condon-Prinzip erklärbar sein. Des weiteren könnte der Übergang zusätzlich an Intensität über eine Anregung in lokale π -Niveaus des Mesitylens gewinnen.

LITERATUR

- 1 P.Schuler, Diplomarbeit Univ. München (1969).
- 2 M.A.Luthy, Compt.Rendus 176, 1547 (1923).
- 3 N.J.Leonard und P.M-Mader, J.Amer.chem.Soc. 72, 5388 (1950); J.C.D.Brand, Trans.Farad.Soc. 50, 431 (1954); K.Alder, A.Schäfer, H.Esser, H.Krieger und R.Reubke, Liebigs Ann.Chem. 593, 23 (1955); J.W.Sidman, Chem. Reviews 58, 689 (1958); P.Longin, Compt.Rendus 267, 128 (1968); K.Kuchitsu, T.Fukuyama und Y.Morino, J. Mol.Struct. 1, 463 (1967-68); E.Charney und L.Tsai, J. Amer.chem.Soc. 29, 7123 (1971).
- 4 J.N.Murrell, ' The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules ' , London, Methuen und Comp. Ltd. (1963).
- 5 H.H.Jaffé und M.Orchin, ' Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy ' , New York, Wiley (1962).
- 6 P.H.Cureton, C.G.LeFèvre und R.J.W.LeFèvre, J.chem.Soc. (Lond.) 1961, 4447.
- 7 L.C.Caldwell und R.J.W.LeFèvre, Nature (Lond.) 143, 803 (1939).
- 8 N.J.Leonard und E.R.Blout, J.Amer.chem.Soc. 72, 484 (1950).
- 9 J.Bernal, Nature (Lond.) 200, 1318 (1963).
- 10 N.A.Bauld, J.Amer.chem.Soc. 87, 4788 (1965).
- 11 C.J.Brown und R.Sadanga, Acta Cryst. 18, 158 (1965)
- 12 L.Horner und F.Maurer, Chem.Ber. 101, 1783 (1968).
- 13 G.N.Lewis und M.Calvin, Chem.Reviews 25 273 (1939).
- 14 R.C.Fuson, J.Amer.chem.Soc. 56, 2099 (1932).

6. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

6.1 Mess- und Analysenmethoden

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mikroanalytisch durch Verbrennung ermittelt

Dipolmomente wurden mit einem SLEVOGT-Dipolmeter DM 01 in Benzol gemessen und nach dem GUGGENHEIM-Verfahren ausgewertet. Die Fehlergrenze der Messung wird auf ± 0.2 D veranschlagt.

Infrarotspektren registrierte ein PERKIN-ELMER-Infrarot-Spektrograph Modell 21 mit NaCl-Prismen. Die Substanzen wurden in Form von Nujol- und Hostaflon-Suspension vermessen.

Elektronenspektren der Polyketone wurden in MERCK-Uvasolen (n-Hexan, Dioxan) an einem CARY N 14 Spektrometer gemessen.

Photoelektronen(PE)-Spektren flüchtiger Verbindungen wurden mit einem PERKIN-ELMER PS 16 Photoelektron-Spektrometer (HeI-Lampe, elektrostatisches Sektorfeld 127°) aufgenommen. Der Meßdruck betrug meistens 80-70 mTorr; die Eichung der Spektren erfolgte in gesonderten Aufnahmen gegenüber einem Argon-Standard ($\text{Ar}_{2p}^{1/2}$ und $\text{Ar}_{2p}^{3/2} = 15.76$ bzw. 15.94 eV).

6.2 Darstellung von Dialkyl- und Arylalkyl-1.2-Diketonen

Die Synthese symmetrisch substituierter 1.2-Diketone $\text{R}_1-(\text{CO})_2-\text{R}_1$

erfolgte durch Acyloinkondensation von Estern $R_1\text{-COOC}_2\text{H}_5$ mit metallischem Natrium und Oxidation des entstandenen Acyloins $R_1\text{-COCH(OH)-R}_1$ mit geeigneten Oxidantien (vgl. Tab.1) in saurer Lösung. Unsymmetrisch substituierte 1.2-Diketone $R_1\text{-(CO)}_2\text{-R}_2$ wurden durch direkte Oxidation von Monoketonen der Art $R_1\text{-COCH}_2\text{-R}_2$ dargestellt. Die Verfahren sind in Tab.1 mit zugehörigen Literaturzitaten zusammengestellt.

Keton bzw. Acyloin	Oxid.-Mittel/Lösungs- mittel	1.2-Diketon $R_1\text{-(CO)}_2\text{-R}_2$	Lit
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-COCH(OH)-C}_2\text{H}_5$	$\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2\text{/Eisessig}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-(CO)}_2\text{-C}_2\text{H}_5$	1,
$(\text{CH}_3)_3\text{C-COCH(OH)-C(CH}_3)_3$	$\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2\text{/Eisessig}$ bzw. $\text{KMnO}_4\text{/H}_2\text{SO}_4$	$(\text{CH}_3)_3\text{C-(CO)}_2\text{-C(CH}_3)_3$	2 -
$\text{CH}_3\text{-COCH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	$\text{SeO}_2\text{/Dioxan-H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{-(CO)}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	5
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-COCH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	$\text{SeO}_2\text{/Dioxan-H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-(CO)}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	5
$(\text{CH}_3)_3\text{C-COCH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	$\text{SeO}_2\text{/Dioxan-H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C-(CO)}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	5

Tab.1. Darstellung von 1.2-Diketonen

6.3 Darstellung von Dialkyl- und Arylalkyl-1.2.3-Tri- und -1.2.3.4-Tetraketonen

Die synthetisierten Tri- und Tetracarbonylverbindungen sind stark hydratationsempfindlich und wurden deswegen in Schlenk-Geräten unter Schutzgas aufbewahrt. Ihre Trennung und Reinigung erfolgte durch fraktioniertes Destillieren und Sublimieren im Vakuum. Soweit 1.3-Diketone als Ausgangsverbindung dienten, konnte die Intensität der enolischen und vinyllischen $^1\text{H-NMR}$ -Signale zur Indizierung des Oxidationsgrades bzw. der Reinheit der Triketone herangezogen werden ⁶.

Darstellungsprinzipien

1.3-Diketone wurden durch Claisen-Kondensation von entsprechenden Estern mit Ketonen im basischen Milieu nach Literaturangaben dargestellt (Tab.2).

Ester	Keton	Base	1.3-Diketon		Lit.
			$R_1-CO-CH_2-CO-R_2$		
			R_1	R_2	
$CH_3COOC_2H_5$	CH_3COCH_3	$NaOC_2H_5$	CH_3	CH_3	7
$CH_3COOC_2H_5$	$CH_3COCH(CH_3)_2$	$NaOC_2H_5$	CH_3	$CH(CH_3)_2$	8
$(CH_3)_3COOC_2H_5$	$CH_3COC(CH_3)_3$	$NaNH_2$	$C(CH_3)_3$	$C(CH_3)_3$	9
$CH_3COOC_2H_5$	$CH_3COC_6H_5$	$NaOC_2H_5$	CH_3	C_6H_5	10
$(CH_3)_2CHCOOC_6H_5$	$CH_3COC_6H_5$	$NaNH_2$	$CH(CH_3)_2$	C_6H_5	11
$(CH_3)_3CCOOC_6H_5$	$CH_3COC_6H_5$	$NaNH_2$	$C(CH_3)_3$	C_6H_5	11
$C_6H_5COOC_2H_5$	$CH_3COC_6H_5$	$NaOC_2H_5$	C_6H_5	C_6H_5	11

Tab.2. Darstellung von 1.3-Diketonen

Mesitylacetylaceton wurde durch Friedel-Crafts-Acylierung von Mesitylen mit Acetanhydrid und BF_3 gewonnen ¹².

Die Oxidation der offenkettigen 1.3-Diketone zu 1.2.3-Triketon erfolgte allgemein nach Riley ¹³ mit Selendioxyd in feuchtem Dioxan. 2.6-Dimethylheptantrion-(3.4.5) wurde durch doppelte Oxidation von Isovaleron dargestellt. 1.1.2.2-Tetramethylcyclopentantrion-(3.4.5) wurde nach Shoppee ¹⁴ gewonnen, mehrmals in siedenden CCl_4 über P_4O_{10} dehydratisiert und anschließend sublimiert (Schmp. $171^\circ C$). Die Entwässerung von Ninhydrin zum Indantrion gelingt üblicherweise mit $SOCl_2$ ¹⁵ (Schmp. $258^\circ C$). Für die bislang unbekannten oder nur ungenügend charakterisierten Verbindungen (vgl. Tab.3) werden im folgenden die Arbeitsvorschriften mitgeteilt.

R ₁ -CO-CO-CO-R ₂ R ₁ R ₂		Sdp. (°C/Torr)	n _D (20°C)	μ* (D)
CH ₃	CH ₃	45-46/10	1.4226	1.93
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	52-53/10	1.4223	2.06
CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	67/10	1.4222	2.13
C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	75/10	1.4202	2.08
C ₆ H ₅	CH ₃	87/0.005	1.5187	--
C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	65/0.001	1.5168	2.38
C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	79/0.001	1.5098	2.40
C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃	CH ₃	99-100/0.0005	1.5267	2.67

Tab.3. Physikalische Daten der dargestellten Triketone
(* in Benzol)

Dimethyltriketon (Pentantrion-(2.3.4))

100 g (1 Mol) über CaCl₂ getrocknetes und dest. Acetylaceton und 111 g (1Mol) SeO₂ werden unter Rühren vorsichtig erhitzt. Die Oxidation setzt unter starker Selbsterwärmung ein und ist durch gelegentliches Kühlen unter Kontrolle zu halten. Nach dem Abklingen der Reaktion wird das Gemisch 1 1/2 Stunden gekocht wobei die Farbe der Lösung dunkelrot wird. Es wird heiß von ausgefallenem Selen abfiltriert und möglichst schnell eine orangefarbene Fraktion vom Sdp. 40-53°/10 Torr über eine 20 cm - Vigreux-Kolonne destilliert. Die Rohausbeuten betragen 20-25%. Bei langsamem Destillieren als auch bei Überhitzung steigt der Anteil an Verharzungsprodukten und Selenoketonen sehr rasch an. 60 g rohes Pentantrion werden in sechs Portionen unterteilt, gekühlt, mit je 5 g P₄O₁₀ versetzt und schnell auf 0.5 Torr

evakuiert. Die sich entwickelnde Reaktionswärme reicht aus das tiefrote Pentantrion in reiner Form in eine Falle in Aceton/ CO_2 überzukondensieren. Das Kondensat wird noch über eine 50 cm-Drehbandkolonne fraktioniert. Erhalten werden insgesamt 5 g (8 %) einer tiefroten, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Flüssigkeit mit Sdp. $45.5^\circ\text{C}/10$ Torr.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$ (114.10)	Ber. C	52.63	H	5.30
	Gef. C	52.35	H	5.57

In der Literatur ¹⁶ wird das Pentantrion als gelbe, ölige Flüssigkeit beschrieben, welche bei längerem Aufbewahren erstarrt. Demgegenüber erwies sich Pentantrion jedoch als rote Verbindung, von geringer Viskosität, die beliebig lange ohne Kühlung unter Schutzgas aufbewahrt werden kann.

Methyl-isopropyltriketon (2-Methyl-hexantrion-(3.4.5))

42.5 g (0.424 Mol) SeO_2 werden in 56.0 g (0.424 Mol) 2-Methyl-hexandion-(3.5) suspendiert und zuerst in der Kälte, danach bei 80°C gerührt. Nach etwa zwei Stunden werden alle flüchtigen Bestandteile bei 0.5 Torr in eine Kühlfalle abgezogen und das Kondensat fraktioniert umkondensiert. Hierbei geht zuerst Wasser, dann nicht umgesetztes Ausgangsmaterial über. Bei 80°C Badtemperatur wird die Vorlage gewechselt. Die aufgefangene Fraktion enthält nach ¹H-NMR in der Regel 50 % an 1.3-Diketon und kann über eine 50 cm-Drehbandkolonne getrennt werden. Ausbeute 2.5 g (4 %) an rotoranger Flüssigkeit vom Sdp. $52-53^\circ\text{C}/10$ Torr.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ (142.15)	Ber. C	59.15	H	7.04
	Gef. C	58.92	H	7.21

Diisopropyltriketon (2.6-Dimethyl-heptantrion-(3.4.5))

Zu einer gerührten Mischung von 98 g (0.88 Mol) SeO_2 und 300 ml Dioxan werden 15 ml Wasser gegeben und zum Sieden erhitzt. Sobald das SeO_2 gelöst ist, werden 62.5 g (0.44 Mol) Isovaleron zugetropft, etwa 8 Stunden am Rückfluß gehalten und danach heiß filtriert. Beim Einengen des Lösungsmittels fällt metall. Selen aus, desgleichen beim Abkondensieren aller flüchtiger Bestandteile bis $50^\circ\text{C}/0.001$ Torr. Nach Fraktionierung an einer 30 cm-Drehbandkolonne betrug die Ausbeute 5 g (7 %) an rot-orangefarbener Flüssigkeit vom Sdp. $67^\circ\text{C}/760$ Torr .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$	(170.21)	Ber. C	63.51	H	8.29
		Gef. C	63.52	H	8.41

Di-tert.-butyltriketon (2.2.6.6-Tetramethyl-heptantrion-(3.4.5))

Zu 29.5 g (0.26 Mol) SeO_2 und 250 ml Dioxan werden 5 ml Wasser gegeben, kräftig gerührt und solange erhitzt, bis das gesamte SeO_2 in Lösung gegangen ist. Darauf tropft man 49 g (0.26 Mol) Dipivaloylmethan zu erhitzt das Gemisch (~ 1 Woche) am Rückfluß, bis kein elementares Selen mehr ausfällt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 3.5 g (7 %) an rotorangefarbenem Öl vom Sdp. $75^\circ/10$ Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$	(198.26)	Ber. C	66.64	H	9.15
		Gef. C	66.30	H	9.00

Phenyl-methyltriketon (1-Phenyl-butantrion-(2.3.4))

22 g (0.2 Mol) SeO_2 und 100 ml Dioxan werden unter Zusatz von 5 ml Wasser bis zur Lösung des SeO_2 gerührt und erhitzt. Anschließend tropft man 31 g (0.2 Mol) Benzoylmethan zu und

erhitzt das Gemisch möglichst bis zu 20 Stunden am Rückfluß. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man eine rotorangefarbene Flüssigkeit vom Sdp. 85-95°C/ 0.4-0.6 Torr (¹H-NMR-Kontrolle ergibt 43 % 1.3-Diketon). Eine erneute Oxidation dieser Fraktion mit 6g SeO₂ über 10 Stunden ergibt nach Destillation 5 g (14 %) rotes Öl vom Sdp. 87°/0.005 Torr.

C ₁₀ H ₈ O ₃	(176.17)	Ber. C	68.18	H	4.58
		Gef. C	68.58	H	4.77

Phenyl-isopropyltriketon (1-Phenyl-4-methyl-pentantrion-(2.3.4))

22 g (0.2 Mol) SeO₂ und 100 ml Dioxan werden mit 5 ml Wasser versetzt, bis zur Auflösung des SeO₂ unter Rühren erhitzt und 38 g (0.2 Mol) Benzoylisopropylmethan portionsweise hinzugegeben. Nach 24 Stunden wird wie üblich aufgearbeitet. Es bleiben nach Destillation 24.5 g einer purpurroten Flüssigkeit mit Sdp. 91-93°C (¹H-NMR-Kontrolle ergibt 30 % 1.3-Diketon). Nach wiederholter Oxidation dieser Fraktion mit 4 g SeO₂ über 7-8 Stunden wird an der 30-cm-Drehbandkolonne rektifiziert. Ausbeute 19.8 g (50 %) an purpurroter öliger Flüssigkeit vom Sdp. 65°/0.001 Torr.

C ₁₂ H ₁₂ O ₃	(204.22)	Ber. C	70.58	H	5.92
		Gef. C	70.21	H	5.89

Phenyl-tert.-butyltriketon (1-Phenyl-4.4-dimethyl-pentantrion-(2.3.4))

In eine gerührte Mischung von 22 g (0.2 Mol) SeO₂ in 100 ml Dioxan werden portionsweise 41 g (0.2 Mol) Benzoylpivaloylmethan gegeben. Nach 20 Stunden Kochen am Rückfluß gewinnt man durch übliches Aufarbeiten 27 g dunkelrote Flüssigkeit vom Sdp. 80-90°C (¹H-NMR-Kontrolle ergibt 25 % 1.3-Diketon). Erneute

Oxidation dieser Fraktion über 4 g SeO_2 liefert nach der Fraktionierung an der Drehbandkolonne 24.2 g (56 %) purpurrote Flüssigkeit vom Sdp. $79^\circ/0.001$ Torr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$	(218.25)	Ber. C	71.54	H	6.64
		Gef. C	71.55	H	6.66

Mesityl-methyltriketon (1-Mesityl-butantrion-(2.3.4))

In eine Mischung von 22 g (0.2 Mol) SeO_2 und 100 ml Dioxan werden 5 ml Wasser gegeben, bis zur Auflösung des SeO_2 erhitzt, sodann 36 g (0.2 Mol) Mesitylacetone portionsweise zugefügt und sieben Stunden am Rückfluß erhitzt. Das elementare Selen wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei 0.2-0.1 Torr und 120° destilliert ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle ergibt 12-16 % 1.3-Diketon). Das Destillat wurde hierauf weitere 5 Stunden über 1.5 g SeO_2 gekocht. Nach Fraktionierung an der Drehbandkolonne erhält man eine blutrote Flüssigkeit, welche im Eisschrank erstarrt. Ausbeute 12.5 g (31 %) mit Sdp. $99-100^\circ\text{C}/0.005$ Torr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$	(218.25)	Ber. C	71.54	H	6.64
		Gef. C	71.29	H	6.60

Die Darstellung der Tetraketoverbindungen erfolgte durch Acyloinkondensation entsprechender Glyoxalderivate mit Cyanid-Ionen und anschließender Oxidation der entstandenen Formoine mit konz. Salpetersäure in CCl_4 oder CH_2Cl_2 ^{17, 18}: Di-tert.-butyltetraketon (Sdp. $104^\circ\text{C}/18$ Torr), Phenyl-tert.-butyltetraketon (Sdp. $105^\circ\text{C}/0.05$ Torr).

Zahlreiche Versuche durch Oxidation von Acetylformoin ¹⁹ mit

konz. Salpetersäure oder schonenderen Oxidationsmitteln (wie z.B. aktiviertes MnO_2 ²⁰, PbO_2) zum Hexantetron-(2.3.4.5) zu gelangen, scheiterten. Auch gelang es nicht das Verseifungsprodukt von 2.5-Dibromo-hexandion-(3.4) zum Tetraketon zu oxidieren²¹.

LITERATUR

- 1 E.Linnemann, Liebigs Ann.Chem. 160, 219 (1871).
- 2 H.J.Backer, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 57, 978 (1968).
- 3 J.Wegmann und H.Dahn, Helv.chim.Acta 29, 111 (1946).
- 4 J.M.Snell und S.M.McElvain, Org.Syntheses Coll.Vol.II, 114 (1955).
- 5 H.L.Riley, J.F.Morley und N.A.C.Friend, J.chem.Soc. (Lond.) 1932, 1875, 1882.
- 6 P.C.Nonhebel, Tetrahedron (Lond.) 24, 1869 (1968).
- 7 H.Adkins und J.L.Rainey, Org.Syntheses Coll.Vol.III, 16 (1955).
- 8 J.M.Sprague, L.J.Beckham und H.Adkins, J.Amer.chem.Soc. 56, 2665 (1934).
- 9 J.T.Adams und C.R.Hauser, J.Amer.chem.Soc. 66, 1220 (1944).
- 10 C.Beyer, Ber.dtsch.chem.Ges. 20, 2180 (1887).
- 11 E.H.Man, F.W.Swamer und C.R.Hauser, J.Amer.chem.Soc. 73, 901 (1951).
- 12 H.G.Walker, Jr., J.J.Sanderson und C.R.Hauser, J.Amer.chem.Soc. 75, 4109 (1953).
- 13 vgl. loc.cit.5; G.Stein, ' Neuere Methoden ', Bd.1, 1-20 (1949); N.Rabjohn, Org.Reactions 5, 331 (1949).
- 14 C.W.Shoppee, J.chem.Soc. (Lond.) 1936, 269.
- 15 A.Schöberg und S.Moubacher, J.chem.Soc. (Lond.) 1943, 71.
- 16 P.Piutti, Gazz.chim.ital. 66, 276 (1936); F.Sachs und A.Römer, Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 3310 (1910); M.Calvin und C.L.Wood, J.Amer.chem.Soc. 62, 3152 (1940); W.H.Urry, Mei-Shu H.Pai und C.Y.Shen, J.Amer.chem.Soc. 86, 5342 (1964).

- 17 P.W.Abenius und H.G.Söderbaum, Ber.dtsch.chem.Ges. 24,
3634 (1891); 25, 3468 (1892).
- 18 J.Miyagi und R.Goto, Bull.chem.Soc.Japan 36, 650 (1963).
- 19 E.Steinbauer und E.Waldmann, Mh.Chem. 89, 569 (1958).
- 20 J.Attenburrow, A.F.B.Cameron, J.H.Chapman, R.M.Evans, B.
H.Hems, A.B.A.Jansen und T.Walker, J.chem.Soc. (Lond.)
1952, 1094.
- 21 H.Erlenmeyer und H.Menzi, Helv.chim.Acta 31, 2070 (1948);
E.D.Venus-Danilova, J.allg.Chem.UdSSR 11, 847 (1941).

7. ZUR ELEKTRONENSTRUKTUR DER THIOKUMULENE *

Die gewinkelten kumulierten π -Systeme Schwefeldioxid (SO_2), Sulfinylamin (RNSO) und Schwefeldiimid (RNSNR) weisen gegenüber den linearen Kumulenen Kohlendioxid, Isocyanat und Carbo-diimid zusätzlich jeweils ein freies Elektronenpaar am Zentralatom auf. Ihre Bindungsverhältnisse lassen sich nur unter Berücksichtigung einer Schwefel-3d-Orbitalbeteiligung geeignet beschreiben ¹⁻⁶. Nach CNDO-Rechnungen sollten die höchsten besetzten SO_2 -Molekülorbitale den irreduziblen Darstellungen a_1 , $a_2(\pi)$ und b_2 entsprechen (Abb.1). Alle drei Schwefeldioxid-Orbitale werden durch d-Beimischung SO-bindend (Abb.1) und in der Sequenz $1a_2 > 4a_1 > 3b_2$ stabilisiert. Nach einem EHT-Walsh-Diagramm (Abb.2) unterliegt nur das höchste besetzte $4a_1$ -Molekülorbital des Schwefeldioxids deutlichen Energieänderungen bei Variation des OSO-Bindungswinkels ω .

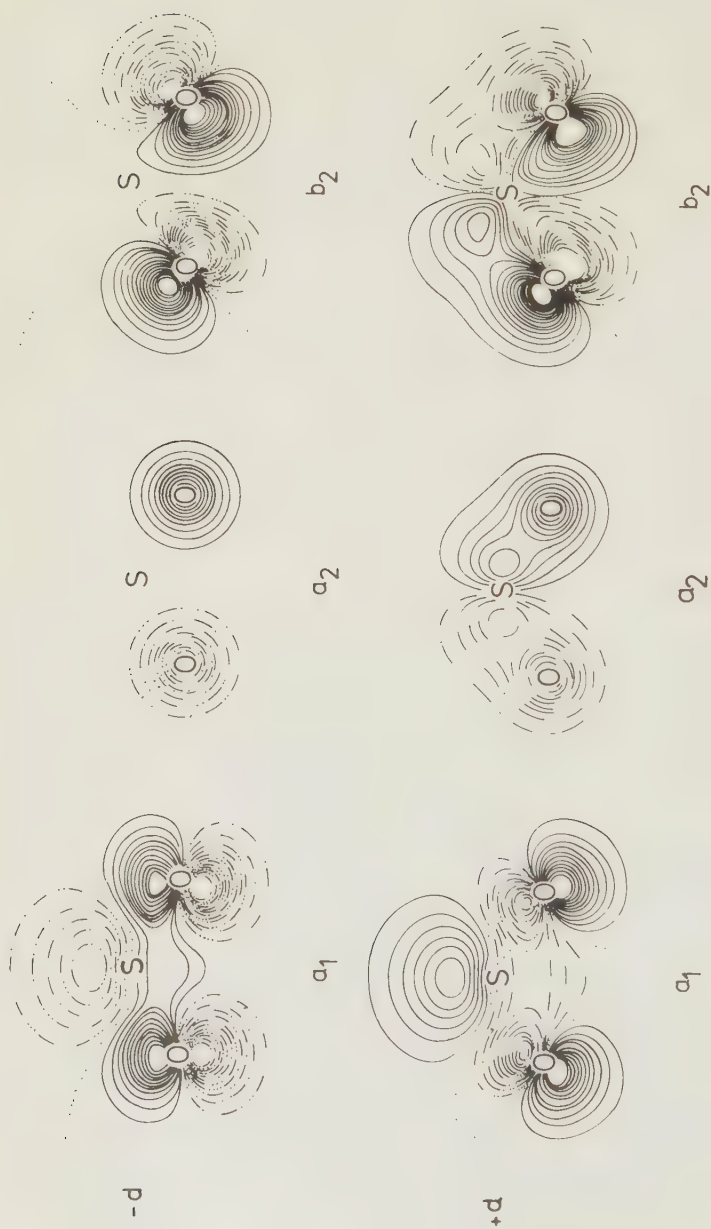


Abb. 1. CNDO-Orbitalschnittdiagramme des Schwefeldioxids mit (+d) und ohne (-d) Schwefel-3d-Orbitalbeteiligung (durchgezogene oder unterbrochene Linien charakterisieren unterschiedliche Vorzeichen)

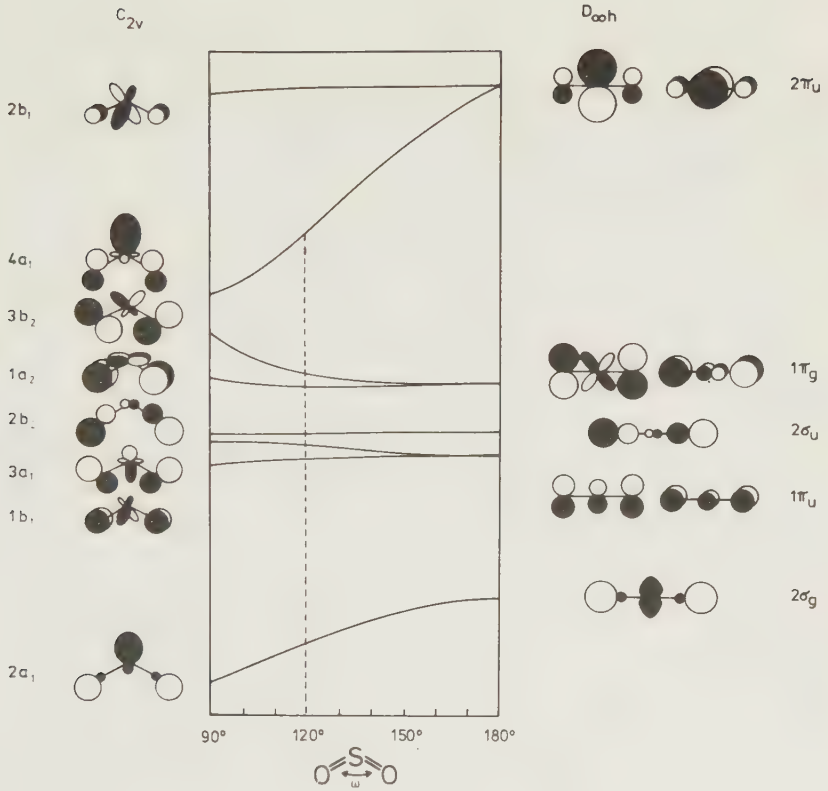


Abb.2. EHT-Walsh-Diagramm für Schwefeldioxid

Wie das Korrelationsdiagramm (Abb.3) zeigt, korrespondieren die aus Symmetriegründen in Kohlendioxid vollständig, in Alkylisocyanat und Dialkylcarbodiimid nahezu entarteten höchsten besetzten " π_g "-Orbitale der linearen Kohlenstoff- π -Systeme mit $a_2(\pi)$ - bzw. $a''(\pi)$ -Orbitalen der gewinkelten Thiokumulene; letztere verfügen zusätzlich über ein a_1 - (bzw. a' -) Orbital, das vereinfachend als "freies Schwefelelektronenpaar" (n_s) klassifiziert werden kann.

Die Lagekonstanz des $a_2(\pi)$ -Orbitals, das aus Symmetriegründen nur mit dem hochliegenden d_{xy} -Orbital in Wechselwirkung treten kann (Abb.3) und eine bei Winkeländerung wenig variable $O \cdots O$ -Abstoßung (Abb.2) aufweist, sollte sich in XO_2 -Molekülen mit unterschiedlichem Zentralatom X verifizieren lassen. Eine Bestätigung hierfür liefern die PE-Spektren des Ozons ($\omega = 116.8^\circ$ ⁸; $IE = 13.5$ eV ⁹), Stickstoffdioxids ($\omega = 134^\circ$ ⁸; $IE = 13.6/14.07$ eV ¹⁰), Nitrobenzols ($\omega = 124^\circ$ ⁸; $IE = 13.2-13.5$ eV ¹¹), Kohlendioxids ($\omega = 180^\circ$ ⁸; $IE_{1,2} = 13.79$ eV; vgl. Abb.4) und Schwefeldioxids ($\omega = 120^\circ$ ¹²; $IE_2 = 13.25$ eV; vgl. Abb.5), die sämtlich bei $\sim 13.5 \pm 0.3$ eV eine Lokalisierung von a_2 - bzw. π_g -Banden gestatten. Eine entsprechende Gegenüberstellung der PE-Spektren von Alkylderivaten des Isocyanats und Carbodiimids mit solchen des Sulfinylamins und Schwefeldiimids sollte eine Interpretation der höchsten besetzten Orbitale der Thiokumulene ermöglichen.

7.1 Experimenteller Teil

Die Synthese der untersuchten Verbindungen erfolgte nach bekannten Verfahren ^{13,14}.

- 1) Kohlendioxid und Schwefeldioxid (LINDE AG) wurden jeweils zweimal fraktioniert umkondensiert.
- 2) Tert.-Butylisocyanat (FLUKA AG) wurde durch Destillation gereinigt.
- 3) N-tert.-Butylsulfinylamin ¹⁴ ist durch Umsetzung von tert.-Butylamin mit Thionylchlorid erhältlich.
- 4) Di-tert.-Butylcarbodiimid ¹³ wird üblicherweise durch Entschwefelung von Di-tert.-Butylthioharnstoff mit gelbem Quecksilberoxid gewonnen.
- 5) Di-tert.-Butylschwefeldiimid ¹⁴ entsteht als Polymeres durch Umsetzung von tert.-Butylamin mit Schwefeldichlorid und wird durch Vakuumdestillation zum Monomeren gecrackt.

Verbindung Nr.	Sdp./Torr	Summen- formel	Mol.- Gew.	Analysenwerte		
				% C	% H	% N
2)	84/715	C ₅ H ₉ NO	99.1 Ber.	60.57	9.15	14.12
			Gef.	60.97	9.63	14.16
3)	108/760	C ₄ H ₉ NOS	118.3 Ber.	40.62	7.66	11.84
			Gef.	40.38	8.01	11.99
4)	65/ 30	C ₉ H ₁₈ N ₂	154.2 Ber.	70.13	11.69	18.18
			Gef.	70.69	12.05	17.82
5)	61/760	C ₈ H ₁₈ N ₂ S	174.3 Ber.	55.12	10.40	16.07
			Gef.	54.88	9.98	15.73

Dipolmomente wurden mit einem Slevogt-Dipolmeter DM 01 in Benzol gemessen und nach dem Guggenheim-Verfahren ausgewertet:

2) 2.77 D 3) 0.413 D 4) 2.368 D 5) 1.24 D

Die polarographischen Halbstufenreduktionspotentiale $E_{1/2}^{\text{Red}}$ von 3) (-1.42₅ V) und 5) (-2.0 V) wurden mittels der Hg-Tropfelektrode in Acetonitrillösung gegen Ag/AgCl bestimmt; die Tetrabutyl-ammoniumjodid(Depolarisator-)-Konzentration war 0.1 molar.

Die PE-Spektren wurden an einem Photoelektronen-Spektrometer PS 16 der Fa. PERKIN-ELMER Ltd., Beaconsfield (England) (HeI-(584 Å)-Lampe, elektrostatisches Sektorfeld 127°, Ar-Eichung) aufgenommen. Die Vermessung der Röntgenphotoelektronen(ESCA)-Spektren¹⁵ erfolgte mit einem ES 100 Electron Spectrometer der Fa. AEI (Al-K_{α1/2} (1486.6 eV)-Anregung). Die Proben wurden auf Goldfolie aufkondensiert im festen Zustand vermessen. Die Bindungsenergien (BE), definiert als Differenz zwischen den inneren Schalen und dem Fermi-Niveau, werden aus den gemessenen kinetischen Energien E_{kin} nach

$$BE = h\nu - E_{\text{kin}} \quad (1)$$

berechnet. Alle Signale sind bezogen auf die C_{1s}-Linie des sich stets als dünner Film auf der Probenoberfläche abscheidenden Pumpenöls.

Die Vakuum-UV-Spektren wurden mit einem Zweistrahl-Spektrographen McPherson 225 mit einer Wasserstoffentladungslampe nach Hinteregger aufgenommen.

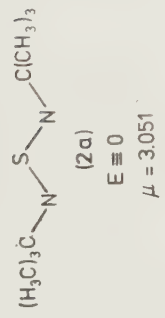
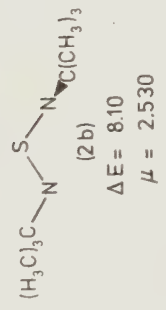
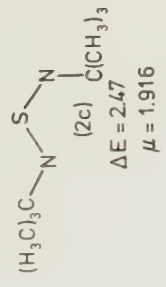
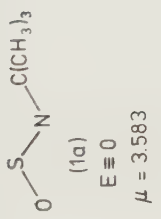
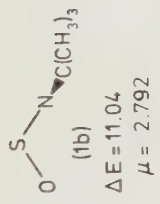
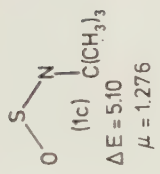
Quantenchemische Näherungsrechnungen führten wir an der Telefunken TR 440 des Leibniz-Rechenzentrums München durch. Für die EHT-Rechnungen¹⁶ verwendeten wir Standardparameter¹⁷. CNDO-Rechnungen erfolgten nach einem modifizierten Modell¹⁸,

das methodisch und in der Parametrisierung (Tab.1) dem zur Interpretation der PE- und UV-Spektren von Thiathiophthenen ¹⁹, methylthiosubstituierten π -Systemen ²⁰ und von Borazinen ²¹ angewandten Verfahren entspricht.

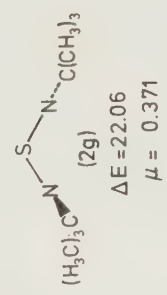
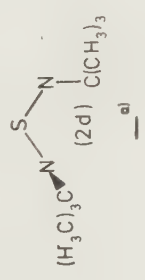
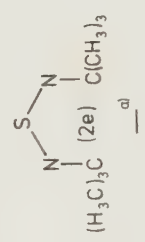
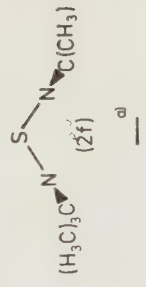
Atom	$-\frac{1}{2}(I+A)_s$	$-\frac{1}{2}(I+A)_p$	$-\frac{1}{2}(I+A)_d$	$-\beta_A^O$	γ_{AA}
H	7.176			12.0	12.85
C	14.051	5.572		17.0	11.11
N	19.316	7.275		26.0	12.01
O	25.390	9.111		45.0	13.00
S	17.650	6.989	0.713	16.0	10.50

Tab.1. CNDO-Parameter (eV)

Die zugrundegelegten Molekülgeometrien basieren auf Strukturangaben für Schwefeldioxid ¹² und N-Sulfinylamin ²². Für N-tert.-Butylsulfinylamin und Di-tert.-Butylschwefeldiimid angenommene trans- bzw. trans-trans-Konformationen beziehen sich auf CNDO/2-minimisierte Alkylgruppeneinstellungen mit konstanten Abständen $SO=1.45 \text{ \AA}$, $SN=1.51 \text{ \AA}$, $NC=1.53 \text{ \AA}$, $CC=1.54 \text{ \AA}$, $CH=1.09 \text{ \AA}$ und Winkeln $NSN=NSO=SNC=120^\circ$ und $NCC=CCH=109.5^\circ$ ²³. In (2) sind die CNDO-Gesamtenergien (kcal/Mol) einiger repräsentativer Konformationen des N-tert.-Butylsulfinylamins und Di-tert.-Butylschwefeldiimids sowie berechnete Dipolmomente (D) zusammengestellt. Die Inversionsbarrieren errechnen sich hiernach für tert.-Butylsulfinylamin (1a) nach (1c) zu 5.10 kcal/Mol und für Di-tert.-Butylschwefeldiimid (2a) nach (2c) zu 2.47 kcal/Mol.



(2)



a) Starke sterische Hinderungen zwischen den beiden $(CH_3)_3C$ -Resten führen zu nichtselbstkonsistenten CNDO-Gesamtenergien

Die Aufzeichnung der Orbitalschnittprogramme erfolgte mit einem Plot-Programm über einen Benson-Plotter des Leibniz-Rechenzentrums.

7.2 Diskussion der Ergebnisse

Die PE-Spektren der Kohlenstoff- und Thiokumulene sind in Abb.4 und 5 dargestellt. Tab.2 enthält die Zahlenwerte der Ionisierungsenergien offenkettiger und cyclischer Thio-kumulene ²⁴ sowie nach dem modifizierten CNDO-CI-Verfahren unter Einbeziehung der Schwefel-3d-Orbitale berechnete Orbital-energien. Die Gültigkeit von Koopmans' Theorem ²⁵ wurde vor-
ausgesetzt.

Erwartungsgemäß werden sowohl in der Reihe der Kohlenstoff- als auch der Thiokumulene bei sukzessivem Austausch der Sauerstoffatome gegen N-Alkylgruppen die PE-Spektren insgesamt nach niedrigeren Ionisierungsenergien verschoben. Die in den PE-Spektren des Kohlendioxids ($IE_{1,2}=13.79$ eV) auftretenden scharfen, in Dialkylcarbodiimid ($IE_{1,2}=8.94$ eV) breiten sowie in Alkylisocyanat ($IE_1=10.13$ eV, $IE_2=10.57$ eV) aufgespaltenen Banden ① und ② (Abb.4) sind Ionisierungen der $1\pi_g^-$, $16a^-/16b^-$ bzw. $7a''^-/13a''^-$ -Orbitale zuzuordnen ²⁶ (vgl. Abb.3). Nach den qualitativen Erwartungen des EHT-Korrelationsdiagrammes (Abb.3) sollten sich diese Werte der Ionisierungsenergien von Kohlenstoffkumulenen trotz der unterschiedlichen Konformationen von Dialkylcarbodiimid und -schwefeldiimid in den PE-Spektren der entsprechenden Thiokumulene wiederfinden. Im Gegensatz zu den Vorhersagen einfacher EHT-Rechnungen rücken jedoch die

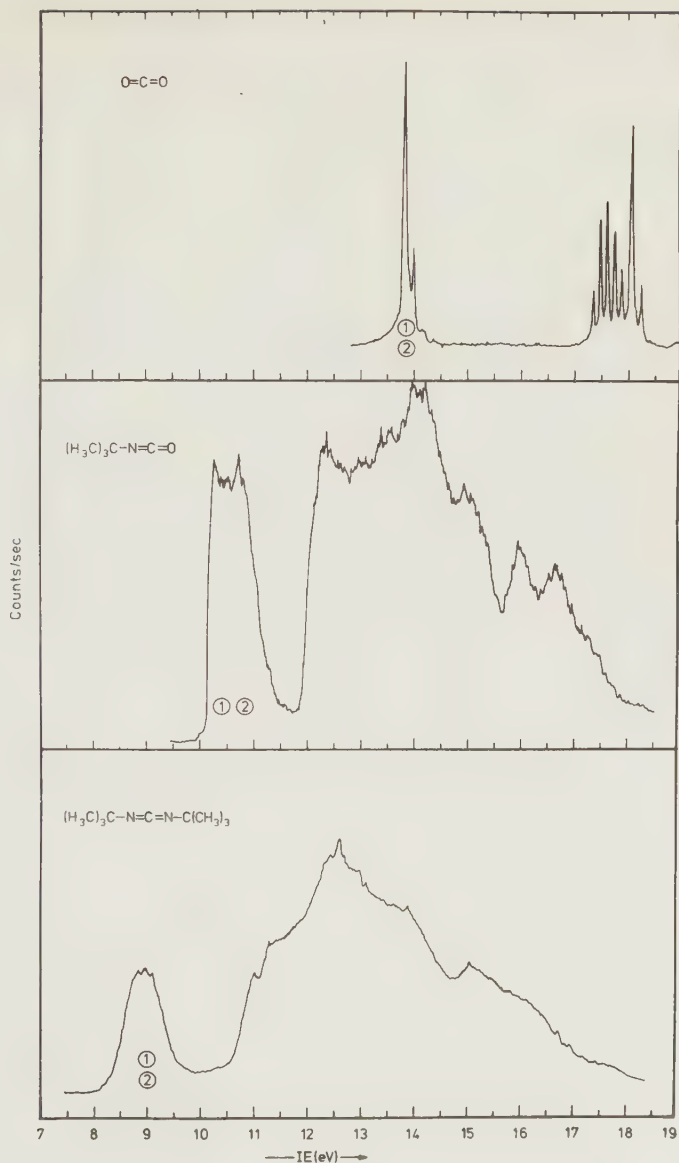


Abb.4. PE-Spektren von Kohlendioxid, tert.-Butylisocyanat und Di-tert.-Butylcarbodiimid

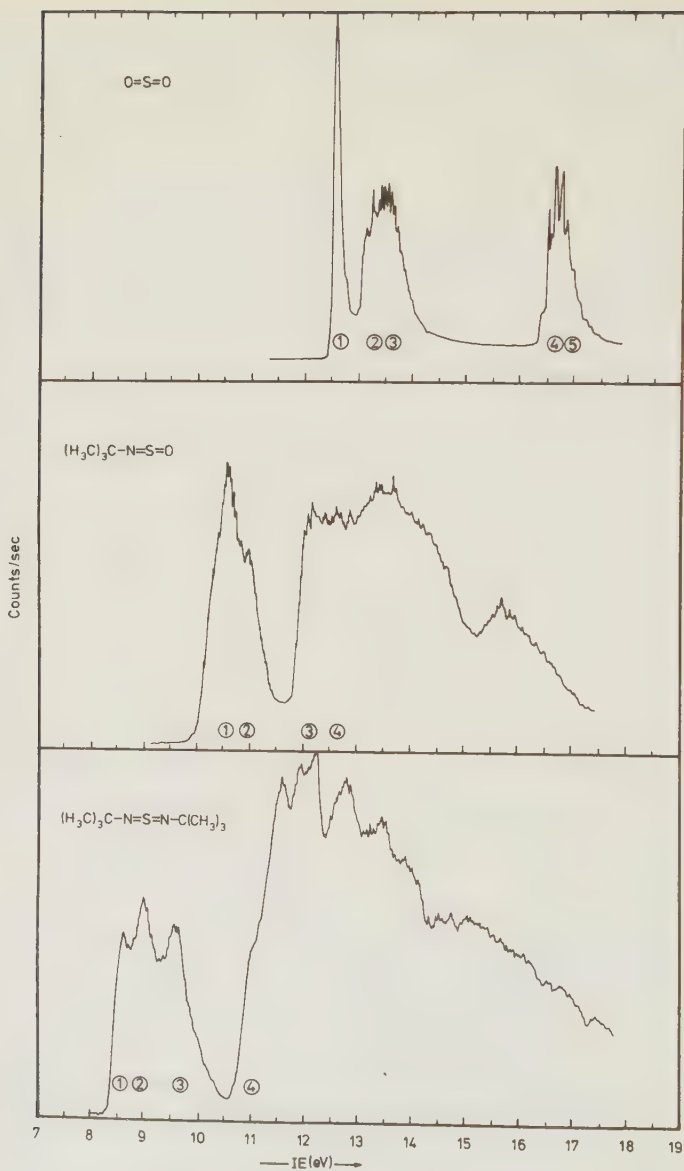
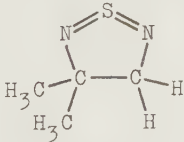
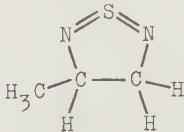


Abb.5. PE-Spektren von Schwefeldioxid, N-tert.-Butylsulfinylamin und Di-tert.-Butylsulfo-diimid

Verbindung	- ϵ - 2		IE_V	a)
SO_2	12.94	$4a_1$	12.54	①
	14.48	$1a_2$ (π)	13.25	②
	13.12	$3b_2$	13.56	③
	15.80	$1b_1$ (π)	16.6	④
	16.72	$2b_2$	16.6	⑤
$(CH_3)_3C-NSO$	10.12	$7a''$ (π)	10.54	①
	10.34	$14a'$	10.95	②
	11.97	$13a'$	12.12	③
	12.65	$12a'$	12.58	④
$C_6H_{11}-NSO$	10.09	$9a''$ (π)	10.0	
	10.36	$17a'$	10.38	
	11.29	$16a'$	11.16	
	11.66	$8a''$ (π)	11.61	
$(CH_3)_3C-NSN-C(CH_3)_3$	8.82	$6a_2$ (π)	8.65	①
	9.43	$11a_1$	9.01	②
	10.46	$10b_2$	9.60	③
	10.88	$6b_1$ (π)	11.1	④
	9.06	$7a''$ (π)	8.92	①
	10.18	$13a'$	10.36	②
	10.56	$12a'$	10.88	③
	11.55	$6a''$ (π)	11.68	④
	9.14	$17a$ (π)	9.62	①
	10.25	$16a$	11.34	②
	10.72	$15a$	11.61	③
	11.75	$14a$ (π)	12.13	④

Tab.2. CNDO-Orbitalenergien ϵ (eV) und vertikale Ionisierungsenergien IE_V (eV) von Thiokumulenen; a) die Bandennummerierung entspricht Abb.5 und 7

ersten Banden des Alkylsulfinylamins und Dialkylschwefeldiimids enger zusammen und erschweren damit eine Zuordnung (Abb.5). Die substituentenabhängigen Verschiebungen der drei ersten PE-Banden (① - ③) des Schwefeldioxids, N-tert.-Butylsulfinylamins und Di-tert.-Butylschwefeldiimids sowie ihre Aufspaltungsmuster lassen sich hingegen im Einklang mit modifizierten CNDO-Rechnungen verfolgen (vgl. Tab.2). Demnach wird in der gleichen Sequenz das ohne d-Orbitalberücksichtigung nichtbindende, bei Einschluß von d-Orbitalen jedoch SO-bindende $SO_2-1a_2(\pi)$ -Orbital mit insgesamt 4.60 eV (CNDO: 5.66 eV) am stärksten destabilisiert, während $4a_1$ um 3.53 eV (CNDO: 3.51 eV) sowie $3b_2$ um 3.96 eV (CNDO: 2.66 eV) angehoben werden. Der Effekt einer Erstsstitution des Schwefeldioxids übertrifft hierbei den eines weiteren Substituentenaustausches. Für die Alkylderivate des Sulfinylamins und Schwefeldiimids resultiert aufgrund der unterschiedlichen induktiven und konjugativen Anhebung der π - und σ -Energieniveaus nach Modellrechnungen eine gegenüber Schwefeldioxid veränderte Orbitalreihenfolge mit einem höchsten besetzten Orbital vom π -Typ (Abb.6).

Ein möglicher Beweis für das Vorliegen eines hochliegenden π -Niveaus wäre das Auffinden geeigneter "charge transfer"-(CT)-Absorptionsbanden. Durch Tetracyanoäthylen (TCNE) wird jedoch N-tert.-Butylsulfinylamin bei Zimmertemperatur rasch oxidiert. Di-tert.-Butylschwefeldiimid bildet mit TCNE gelb-orangefarbene Lösungen, die ein Absorptionsmaximum bei $23\ 800\text{ cm}^{-1}$ zeigen. Einsetzen dieses Wertes in bekannte π -CT/IE-

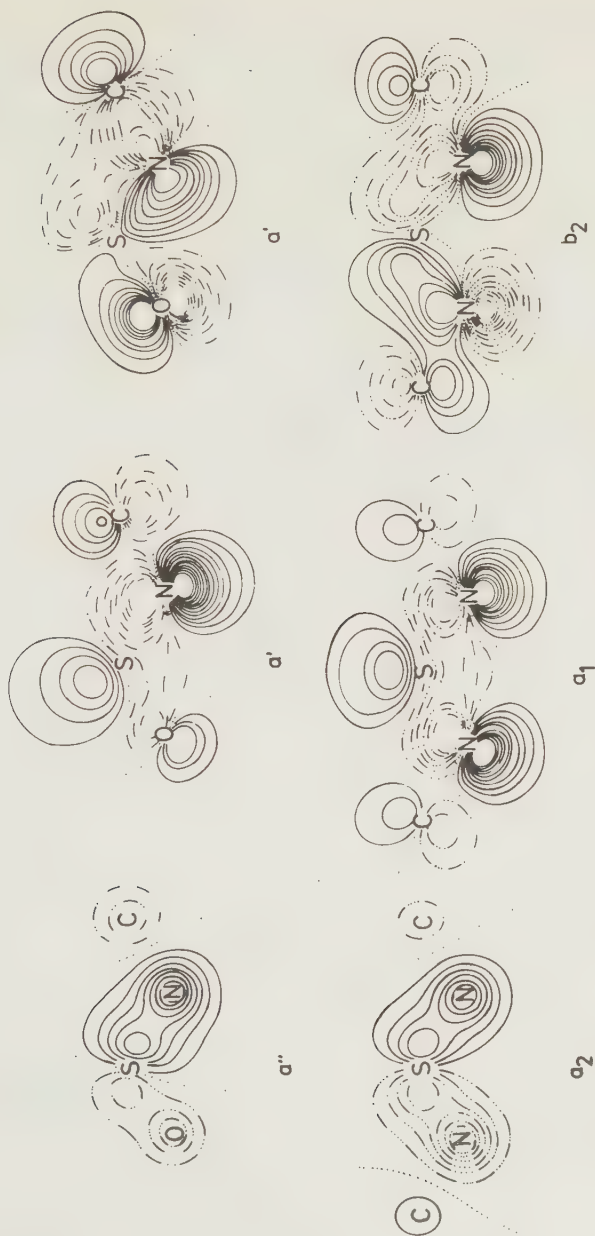
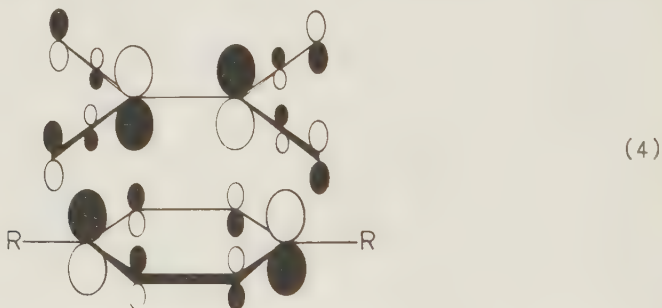


Abb. 6. CNDO-Orbitalschnitt diagramme von Alkylderivaten des Sulfinylamins und Schwefeldiimids ⁷

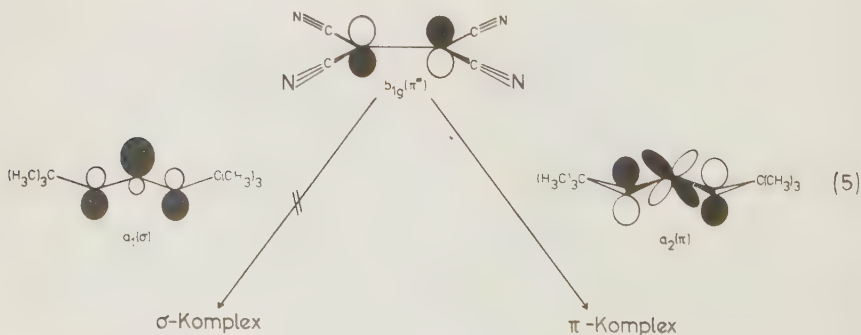
Korrelationen für aromatische Systeme ²⁷ (3):

$$h \nu^{CT} = 0.486 \text{ IE} - 1.31 \quad (3)$$

ergibt $\text{IE}_{\text{ber.}}^1 = 8.75 \text{ eV}$, gegenüber einem gemessenen PE-Wert von 8.65 eV. Eine π - oder σ -Zuordnung des höchsten besetzten Orbitals ist aufgrund von (3) nur mit Einschränkung möglich, da die Beziehung für aromatische Systeme abgeleitet wurde, in denen z.B. Benzol- e_{1g} -Orbitale mit dem π^* -Orbital des TCNE in Wechselwirkung treten (4).



Ein Vergleich der möglichen TCNE-Komplexe der $a_2(\pi)$ - und $a_1(\sigma)$ -Orbitale des Schwefeldiimids (C_{2v}) mit dem $b_{1g}(\pi^*)$ -Orbital des TCNE (D_{2h}) schließt jedoch aus Symmetriegründen den σ -Komplex aus (5).



Diese auch für eine Verwendung als Komplexligand ²⁸ interessante Konsequenz wird weiterhin für Sulfinylamin durch ab initio-Rechnungen ²⁹ und für Schwefeldiimid durch cyclische Vergleichsverbindungen nahegelegt. So ist bei einer im offenkettigen Dialkylschwefeldiimid angenommenen $6a_2(\pi)$, $11a_1$, $10b_2$ -Zuordnung der drei ersten engaufeinanderfolgenden Banden bei Winkelabnahme in Fünfringsystemen ($\angle NSN < 120^\circ$) eine bessere Separierung aufgrund der zu $6a_2(\pi)$ stärkeren Stabilisierung von $11a_1$ zu erwarten (vgl. auch Abb.2).

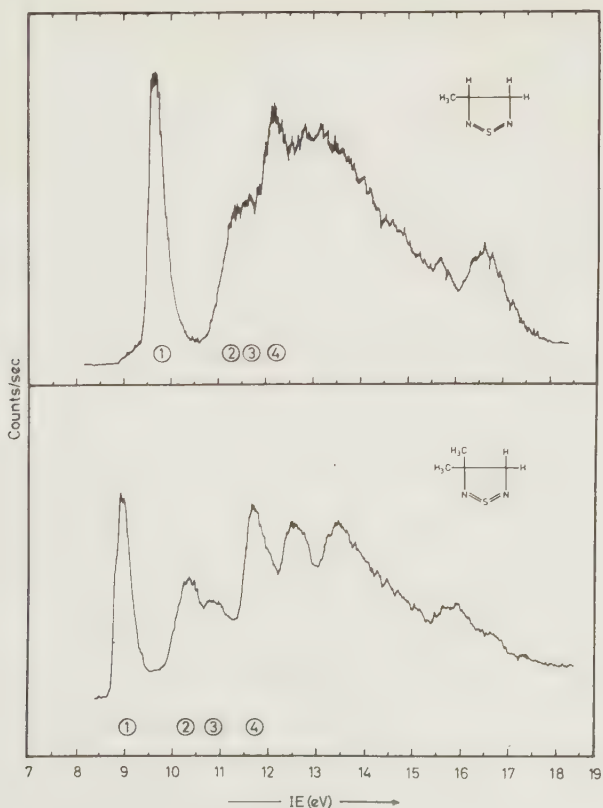
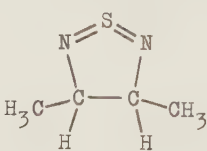


Abb.7. PE-Spektren von 3-Methyl- und 3,3-Dimethyl-3,4-dihydro-1,2,5-thiadiazol

Diese CNDO-Modellvorhersagen einer deutlich abgesetzten π -Bande (1) werden durch die PE-Spektren einiger cyclischer Derivate unterschiedlichen Alkylierungsgrades (Abb.7, Tab.2) bestätigt.

Ausgeprägte Substituenteneffekte lassen sich auch aus den Röntgenphotoelektronen(ESCA)-Spektren der Thiokumulene ablesen. So werden in der Reihe Schwefeldioxid, Alkylsulfinylamin, Dialkylschwefeldiimid die $S_{2p}^{3/2}$ -Bindungsenergien, entsprechend einer abnehmenden Positivierung des Schwefels um 1.5 eV erniedrigt (Tab.3).

Verbindung	$S_{2p}^{3/2}$ a)	N_{1s} a)
SO_2	168.4	
$(CH_3)_3C-NSO$	167.4	399.3
$(CH_3)_3C-NSN-C(CH_3)_3$	166.9	398.4
	166.8	399.0
CS_2	164.3	
$(CH_3)_3C-NCO$		399.8
$(CH_3)_3C-NCN-C(CH_3)_3$		398.6

a) bezogen auf $C_{1s}=285$ eV

Tab.3. $S_{2p}^{3/2}$ - und N_{1s} -Bindungsenergien von Kumulenen (eV)

In Analogie zu Beziehungen aus Gasphasenmessungen an anderen Schwefelverbindungen ^{3,15} resultiert auch für die im festen

Zustand vermessenene Thiokumylene eine Korrelation der chemischen Verschiebungen (ΔE) mit den aus CNDO-Ladungsdichten q berechneten Potentialen (Abb.8):

$$\Delta E_i = \Delta(K \cdot q_i + V_i + 1); \quad V_i = \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (6)$$

Hierbei werden die Proportionalitätskonstanten K und 1 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt; V entspricht einer Näherung für das Molekülpotential.

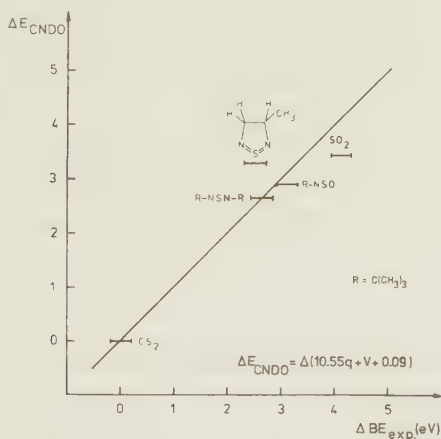
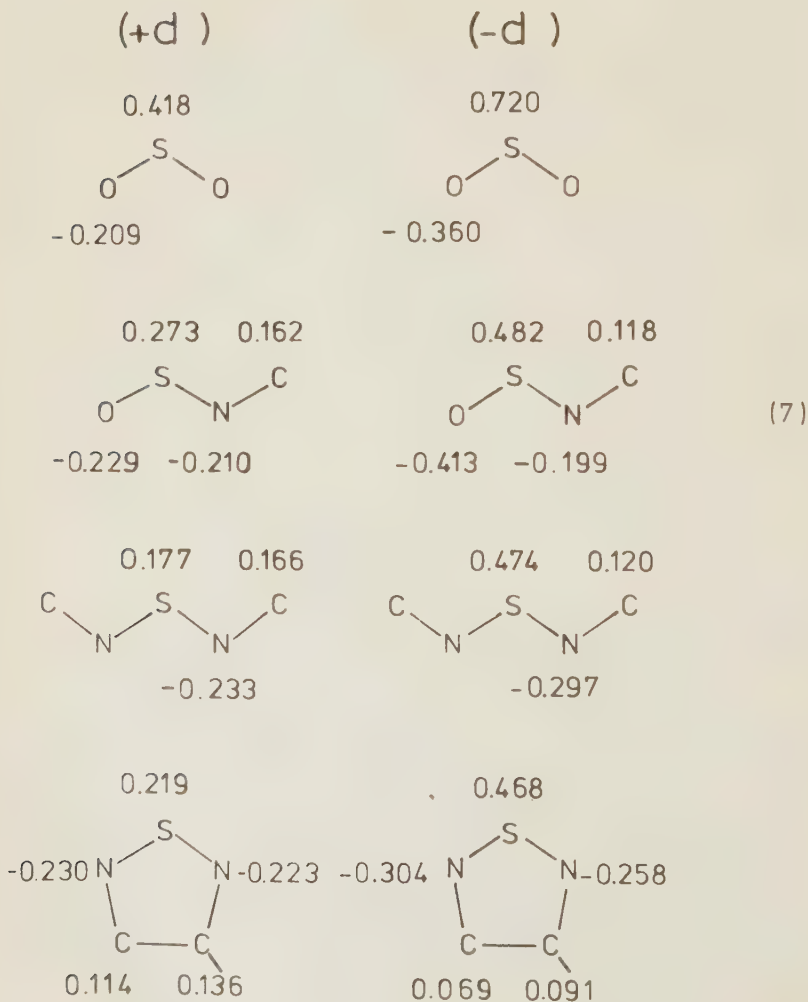


Abb.8. Korrelation berechneter und gemessener $S_{2p}^{3/2}$ -Bindungsenergien

Die berechneten Ladungsdichten beziehen sich wiederum auf einen Basissatz unter Einschluß von d-Orbitalen. Dieses bewirkt innerhalb der Thiokumulenreihe eine Abnahme der Ladungsunterschiede am Schwefel. Den ladungsausgleichenden Effekt durch $pd\pi$ -Rückbindungen zeigt weiterhin eine Gegenüberstellung der N_{1s} -Bindungsenergien kumulierter π -Systeme (Tab.3) mit kleineren Differenzen in der Reihe der Schwefelverbindungen.

Die Gesamtladungsdichten mit (+d) und ohne (-d)-Orbitalberücksichtigung zeigt (7).

CNDO-Gesamtladungsdichten



Abschließend sei der Einfluß unterschiedlicher Substituenten auf die $\pi\text{-}\pi^*$ -Anregungsenergien der Thiokumulene untersucht. Die Vakuum-UV-Spektren dieser Verbindungen zeigt Abb.9; Absorptionsmaxima und molare Extinktionen sind in Tab.4 den Anregungsenergien und Oszillatorstärken aus CNDO-CI-Rechnungen gegenübergestellt. Zum Vergleich enthält Abb.10 die Vakuum-UV-Spektren der Kohlenstoffkumulene.

Die relativen Größen der AO-Koeffizienten in den höchsten besetzten $1a_2(\pi)$ - und niedrigsten unbesetzten $2b_1(\pi^*)$ -Molekülorbitalen des Schwefeldioxids (Abb.2) lassen aufgrund der unterschiedlichen Destabilisierung ($\pi > \pi^*$) bei Substituentenaustausch $O \rightarrow NR$ eine bathochrome Verschiebung der zugehörigen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionen erwarten. Diese Effekte werden durch CNDO-CI-Rechnungen (Tab.4) auch numerisch weitgehend bestätigt. Größere Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien sind lediglich für den 1A_2 -Zustand des Schwefeldioxids als Folge einer übertriebenen Stabilisierung des $1a_2(\pi)$ -Orbitals (vgl. Tab.2) zu beobachten. Innerhalb der Reihe SO_2 , $RNSO$ und $RNSNR$ beläuft sich die Differenz der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien insgesamt auf $\Delta E = 1.6 \text{ eV}$ ($12\,900 \text{ cm}^{-1}$). Nach den CNDO-CI-Modellrechnungen werden darüberhinaus in allen Thiokumulenen langwellige $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Anregungen erwartet, die sich jedoch wegen des geringen Dampfdrucks einiger Verbindungen nur zum Teil experimentell nachweisen lassen.

Zur Zuordnung weiterer Absorptionen liefert dieses einfache CI-Modell, das keine Geometrieänderungen der angeregten Zustände berücksichtigt, allenfalls Hinweise. Hierbei sei angemerkt, daß auch ab initio-Rechnungen mit kleinen Basissätzen für

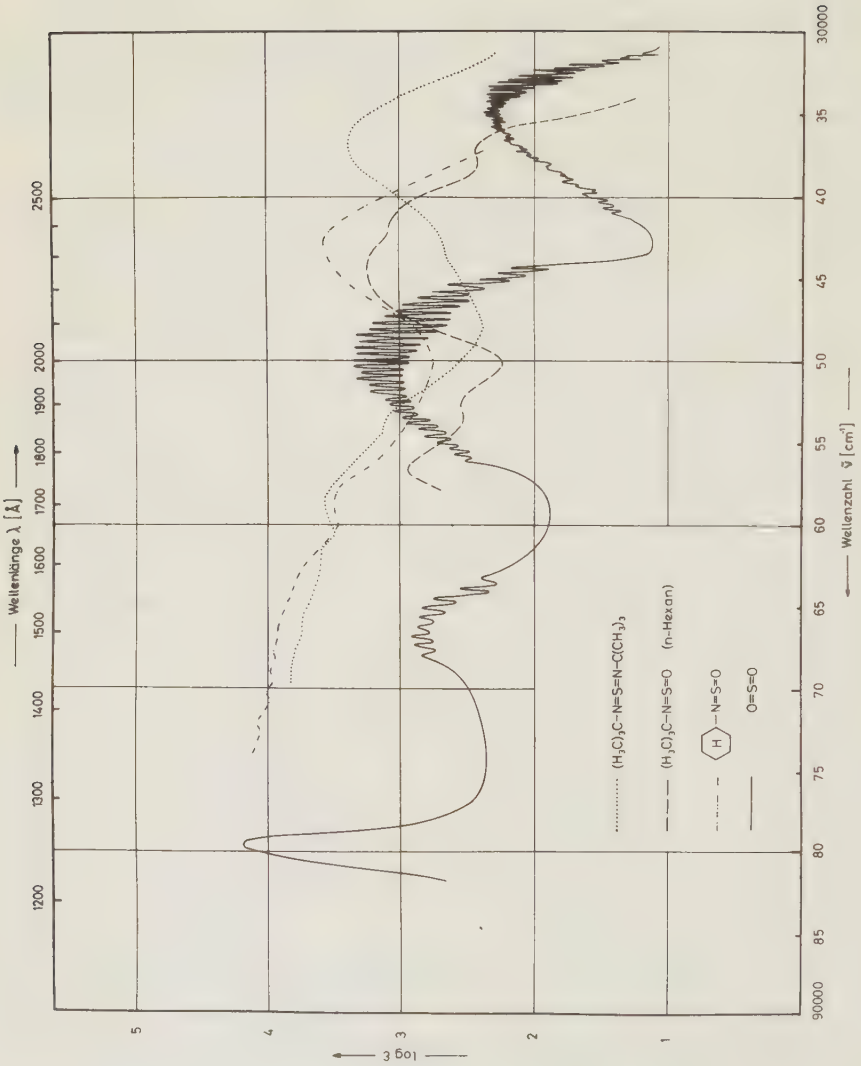


Abb. 9. Vakuum-UV-Spektren von Thiokumulen

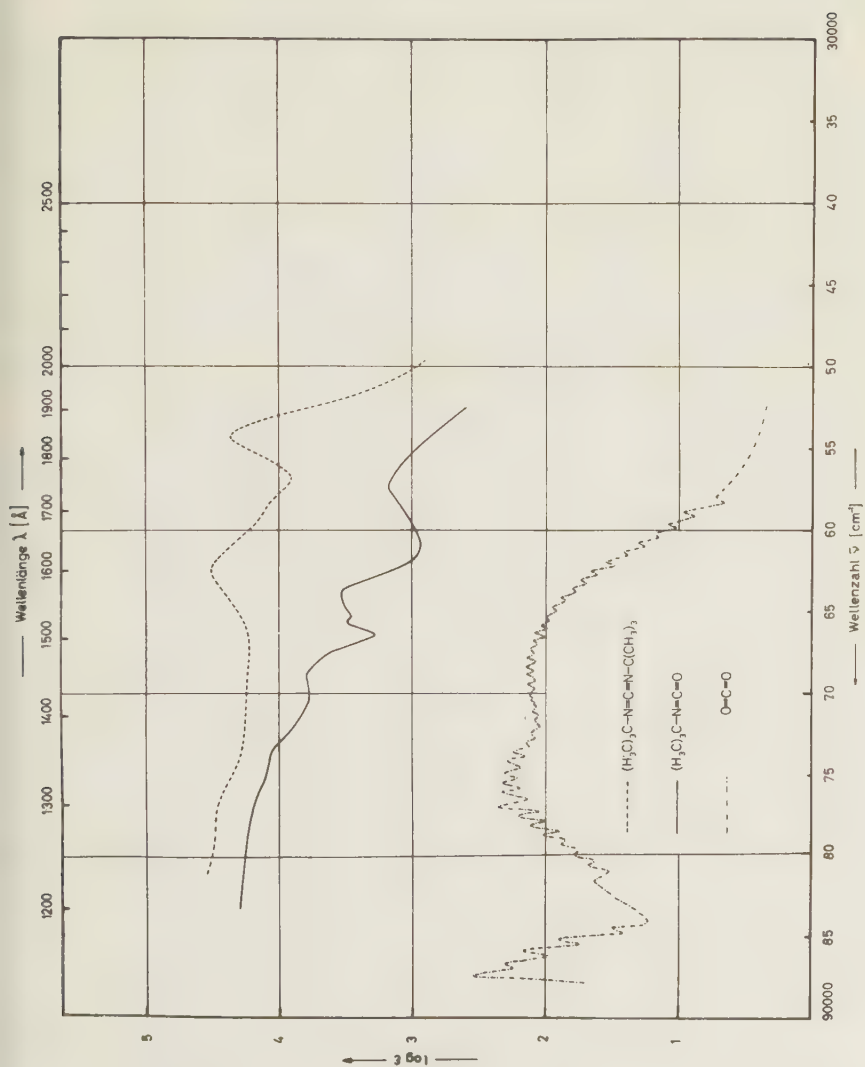


Abb. 10. Vakuum-UV-Spektren von Kohlenstoffkumulenen

Verbindung	ΔE_{CNDO}	f		ΔE_{UV}	ϵ
SO_2	4.48	0	$^1I_1 \sigma \rightarrow \pi^* 4a_1 \rightarrow 1b_1$	4.31	240
	5.35	0	$^1A_1 \sigma \rightarrow \pi^* 5b_1 \rightarrow 2b_1$		
	7.41	0	$^1A_1 \delta \rightarrow \delta^* 4a_1 \rightarrow 5a_1$		
	7.73	0.044	$^1B_2 \pi \rightarrow \pi^* 1a_2 \rightarrow 4b_1$	5.17	300
$(\text{CH}_3)_3\text{C-NSO}$	3.69	0	$^1A', \delta \rightarrow \pi^* 14a' \rightarrow 8a''$	4.50	270 ^{a)}
	4.39	0.14	$^1A', \pi \rightarrow \pi^* 7a' \rightarrow 8a''$	5.06 s	980
				5.51	1710
	6.07	0	$^1A', \delta \rightarrow \pi^* 13a' \rightarrow 8a''$		
	6.61	0	$^1A', \pi \rightarrow \delta^* 7a' \rightarrow 15a'$	6.53	340
	6.63	0	$^1A', \delta \rightarrow \delta^* 14a' \rightarrow 15a'$	7.00	840
	7.59	0	$^1A', \pi \rightarrow \delta^* 7a' \rightarrow 16a'$		
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-NSO}$	3.91	0	$^1A', \delta \rightarrow \pi^* 17a' \rightarrow 10a''$	b)	
	5.57	0.21	$^1A', \pi \rightarrow \pi^* 9a' \rightarrow 10a''$	5.33	3800
			$^1A', \pi \rightarrow \pi^* 8a' \rightarrow 10a''$		
	6.29	0	$^1A', \delta \rightarrow \pi^* 15a' \rightarrow 10a''$	6.57 s	2020
			$^1A', \delta \rightarrow \pi^* 16a' \rightarrow 10a''$		
			$^1A', \delta \rightarrow \pi^* 14a' \rightarrow 10a''$		
	6.73	0.013	$^1A', \delta \rightarrow \delta^* 17a' \rightarrow 18a'$	7.25	3200
			$^1A', \delta \rightarrow \delta^* 15a' \rightarrow 18a'$		
	7.37	0.002	$^1A', \pi \rightarrow \delta^* 9a' \rightarrow 18a'$		
	7.71	0.001	$^1A', \delta \rightarrow \pi^* 13a' \rightarrow 10a''$	7.75 s	5500
$(\text{CH}_3)_3\text{C-NSN-C(CH}_3)_3$			$^1A', \delta \rightarrow \pi^* 11a' \rightarrow 10a''$		
			$^1A', \delta \rightarrow \pi^* 16a' \rightarrow 10a''$		
	3.36	0	$^1B_1 \delta \rightarrow \pi^* 11a_1 \rightarrow 7b_1$	b)	
	4.56	0.21	$^1B_2 \pi \rightarrow \pi^* 6a_2 \rightarrow 7b_1$	4.53	2500
	5.29	0	$^1A_2 \delta \rightarrow \pi^* 10b_2 \rightarrow 7b_1$	5.39 s	450
	5.70	0	$^1A_2 \pi \rightarrow \delta^* 6a_2 \rightarrow 12a_1$		
	5.81	0	$^1A_1 \delta \rightarrow \delta^* 11a_1 \rightarrow 12a_1$		
	6.39	0	$^1A_1 \pi \rightarrow \pi^* 6b_1 \rightarrow 7b_1$	6.69	1300
			$^1A_1 \pi \rightarrow \pi^* 5b_1 \rightarrow 7b_1$		
			$^1A_1 \delta \rightarrow \delta^* 11a_1 \rightarrow 12a_1$		
	7.04	0	$^1B_1 \pi \rightarrow \delta^* 6a_2 \rightarrow 11b_2$		
	7.87	0.05	$^1B_2 \delta \rightarrow \delta^* 11a_1 \rightarrow 11b_2$	7.25	3700
				7.62	4000

Tab.4. Vergleich der UV-Absorptionsmaxima ΔE_{UV} (eV)/ ($1 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) mit CNDO-CI-Anregungsenergien ΔE_{CNDO} (eV) und -Oszillatorstärken f für Thiokumulene (s=Schulter, a) Lösungsmittel n-Hexan, b) zu geringer Dampfdruck)

Schwefeldioxid ¹ bezüglich der Vorhanden keine eindeutigen Bestätigungen früherer Interpretationen ³⁰ zulassen. Zusammenfassend erweist sich jedoch das pd-Modell des modifizierten CNDO-CI-Verfahrens als wertvolle Hilfe bei einer Deutung der Eigenschaften von Grund- und Anregungszuständen von Thiokumulenen.

Literatur

- * Zur Veröffentlichung in Z.Naturforsch.
- 1 I.H.Hillier und V.R.Saunders, Chem.Phys.Lett. 4, 163 (1969); Trans.Farad.Soc. 66, 1544 (1970); Mol.Physics 22, 193 (1971).
 - 2 S.Rothenberg und H.F.Schaefer, J.chem.Physics 53, 3014 (1970).
 - 3 U.Gelius, B.Roos und P.Siegbahn, Chem.Phys.Lett. 4, 471 (1970).
 - 4 B.Roos und P.Siegbahn, Theoret.chim.Acta (Berl.) 21, 368 (1971).
 - 5 J.H.D.Eland und C.J.Danby, Int.J.Mass Spectrom.Ion Physics 1, 111 (1968).
 - 6 H.Oberhammer, Theoret.chim.Acta (Berl.) 26, 79 (1972).
 - 7 Von den Koeffizienten der Alkylgruppen wurden zur Vereinfachung der Orbitaldiagramme nur die tertiären C-Atome berücksichtigt.
 - 8 L.E.Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions. Special Publications No.11 and 18, The Chemical Society, Burlington House, London 1958/65.
 - 9 D.W.Turner, C.Baker, A.D.Baker und C.R.Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1970.
 - 10 O.Edqvist, E.Lindholm, L.E.Selin, L.Åsbrink, C.E.Kuyatt, S.R.Mielczarek, J.A.Simpson und I.Fischer-Hjalmars,

- Physica Scripta 1, 172 (1970); vgl. auch M.I.Al-Joboury und D.W.Turner, J.Chem.Soc. 1964, 4434; C.R.Brundle, Chem.Phys.Lett. 5, 410 (1970); P.Natalis und J.E.Collin, Chem.Phys.Lett. 2, 79 (1968).
- 11 J.Kroner, unveröffentlicht.
- 12 D.Kivelson, J.chem.Physics 22, 904 (1954).
- 13 E.Schmidt, W.Striewsky und F.Hitzler, Liebigs Ann.Chem. 560, 222 (1948).
- 14 G.Kresze, A.Maschke, R.Albrecht, K.Bederke, H.Patschke, A.Trede und H.Smalla, Angew.Chem. 74, 135 (1962); G.Kresze und W.Wucherpfennig, Angew.Chem. 79, 125 (1967).
- 15 K.Siegbahn, C.Nordling, G.Johansson, J.Hedman, P.F.Heden, K.Hamrin, U.Gelius, T.Bergmark, L.O.Werne, R.Manne und Y.Baer, ESCA applied to Free Molecules, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1971.
- 16 R.Hoffmann, J.chem.Physics 39, 1397 (1963) und folgende Arbeiten.
- 17 J.A.Kapecki und J.E.Baldwin, J.Amer.chem.Soc. 91, 1120 (1969).
- 18 J.Del Bene und H.H.Jaffé, J.chem.Physics 48, 1807, 4050 (1968), 49, 1221 (1968), 50, 563, 1126 (1969).
- 19 J.Kroner und D.Proch, Tetrahedron Lett. 1972, 2537.
- 20 J.Kroner, D.Proch, G.Wagner und H.Bock, Tetrahedron , im Druck; H.Bock, G.Wagner und J.Kroner, Chem.Ber.,im Druck.
- 21 J.Kroner, D.Proch, W.Fuß und H.Bock, Tetrahedron 28, 1585 (1972).
- 22 W.H.Kirchhoff, J.Amer.chem.Soc. 91, 2437 (1969); K.M.Rao, J.T.Yardley und R.F.Curl, J.chem.Physics 42, 284 (1965).

- 23 vgl. jedoch: J.R.Grunwell und W.C.Danison, Tetrahedron 27, 5315 (1971), sowie G.Leandri, V.Buseti, G.Valle und M. Mammi, Chem.Comm. 1970, 413.
- 24 3-Methyl- und 3,3-Dimethyl-3,4-dihydro-1,2,5-thiadiazol stellte freundlicherweise Dr.N.Schönberger (Technische Universität München) zur Verfügung.
- 25 T.Koopmans, Physica 1, 104 (1933).
- 26 J.H.D.Eland, Phil.Trans.Roy.Soc.Lond. A 268, 87 (1970); vgl. auch loc.cit.⁹.
- 27 R.E.Merrifield und W.D.Phillips, J.Amer.chem.Soc. 80, 2778 (1958); E.M.Voigt und C.Reid, J.Amer.chem.Soc. 86, 3930 (1964).
- 28 vgl. P.D.Dacre und M.Elder, Theoret.chim.Acta (Berl.) 25, 254 (1972); W.Verbeek und W.Sundermeyer, Angew.Chem. 81, 330, 331 (1969).
- 29 W.Kosbahn und J.Kroner, unveröffentlicht.
- 30 vgl. z.B. W.C.Price und D.M.Simpson, Proc.Roy.Soc. (Lond.) A 165, 272 (1938); R.S.Mulliken, Canad.J.Chem. 36, 10 (1958); D.Golomb, K.Watanabe und F.F.Marmo, J.chem.Physics 36, 958 (1962); A.J.Merer, Discuss.Farad.Soc. 35, 127 (1963); I.W.Watkins, J.Mol.Spectr. 29, 402 (1969); H.J. Maria, D.Larson, M.E. McOrville und S.P. McGlynn, Acc. Chem.Research 3, 368 (1970) und dort aufgeführte Literatur.

8. GRUND- UND ANREGUNGSZUSTÄNDE KUMULierter π -SYSTEME MIT KOHLENSTOFF ALS ZENTRALATOM

Im vorhergehenden Abschnitt wurden PE-spektroskopische Ionisierungsenergien und UV-spektroskopische Anregungsenergien von Thiokumulenen und ihren Kohlenstoffanaloga vergleichend diskutiert. Hierbei erwies sich ein modifiziertes CNDO-CI-Modell als wertvolle Hilfe bei der Interpretation der spektroskopischen Daten. Im folgenden soll ein systematischer Vergleich der Eigenschaften von Grund- und Anregungszuständen kumulierter π -Systeme durch Einbeziehung weiterer typischer Vertreter ergänzt werden. Während die elektronischen Eigenschaften zahlreicher linear- und cyclisch-konjugierter π -Systeme häufig befriedigend interpretiert werden können, bereitet eine Deutung bei einfachen Dreizentren-Heterokumulenen (1), (2)



(1)

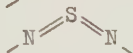
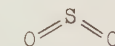
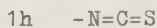
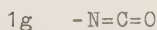
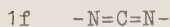
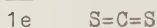
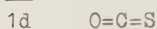
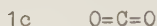
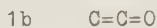
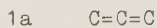


(2)

mit orthogonalen π -Systemen vielfach Schwierigkeiten. Dies gilt insbesondere für die Anregungszustände, deren Erfassung in semiempirischen und selbst in aufwendigeren ab initio-Rechnungen nur unbefriedigend möglich ist ¹. Früher durchgeführte Interpretationsversuche mithilfe von Pariser-Parr-Pople (PPP)-Rechnungen ² brachten wegen der modellbedingten Beschränkung auf π -Orbitale nur wenig Aufschlüsse, während "Extended-Hückel" (EHT) σ/π -Rechnungen ²

zwar Anhaltspunkte für eine qualitative Zuordnung der Ionisierungsenergien, jedoch als Einelektronenmodell keine Aussagen über angeregte Zustände vermitteln.

Als Komplexliganden und als Komponenten bei Cycloadditionen sind kumulierte π -Systeme von besonderem Interesse und wurden bezüglich ihrer Reaktivität vielfach untersucht. Im Gegensatz zur Kenntnis ihrer vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten bestehen jedoch trotz der geringen Molekülgröße noch zahlreiche ungeklärte Fragen zur Elektronenstruktur ^{3, 4}. Im folgenden wird daher - gestützt auf Modellrechnungen - versucht die an einem Zweistrahlspektrographen McPherson 225 mit Hinteregger-Wasserstoffentladungslampe neu vermessenen Vakuum-UV-Spektren ⁵ der isoelektronischen Verbindungen 1a - 1h als Ergänzung zu den in 7. diskutierten gewinkelten Thio-kumulenen 2a - 2c zu interpretieren.



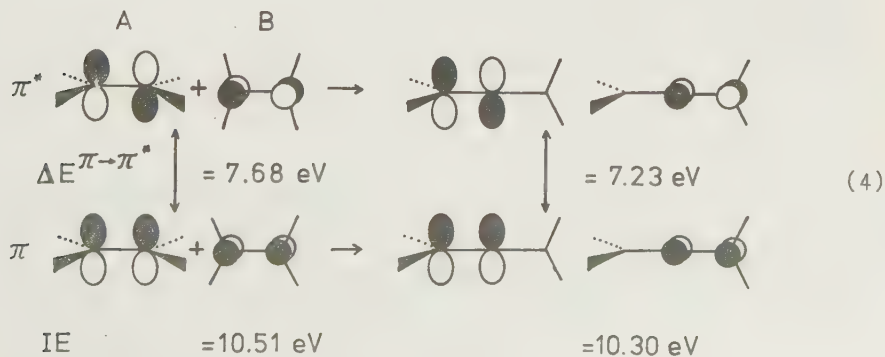
(3)

Die im Verlaufe dieser Untersuchung bekannt gewordenen PE-Spektren der meisten Derivate wurden hierbei durch eigene Messungen ergänzt. Besonderer Wert wird auf eine Diskussion qualitativer und semi-quantitativer Wechselwirkungsdiagramme gelegt, die einen Einblick in die Effektivität von π/π -, n/n - bzw. σ/σ -Orbitalwechselwirkungen bei Variation des Zentralatoms (Y) und der endständigen Substituenten (X, Z) geben sollen. Hierbei werden erneut einige bereits in 7. diskutierte Verbindungen in den Vergleich einbezogen.

Zur semiquantitativen Analyse der Orbitalwechselwirkungen und Substituenteneffekte im Grund- und in den Anregungszuständen erschien uns ein modifiziertes CNDO-CI-Verfahren (vgl.2.2) unter Einbeziehung von maximal 30 einfach angeregten Singulett-Konfigurationen besonders geeignet. Einzelheiten des Verfahrens sind in 2.2 ausführlich beschrieben. Bezüglich des Parameters K_{π} , der π -Wechselwirkungen gegenüber σ -Wechselwirkungen (K_{σ}) abschwächt, sei zusätzlich auf einige ergänzende Bemerkungen in 8.5 verwiesen. Das Modell stellt jedoch insofern eine grobe Näherung dar, als doppelt angeregte Zustände, Rydberg-Anregungen und Geometrieänderungen im Anregungszustand keine Berücksichtigung finden.

8.1 Allen und Tetramethylallen

Vorausgestellt sei eine Diskussion des Allens, das eine Sonderstellung aufweist, da es an den endständigen Zentren über keine freien Elektronenpaare verfügt und damit im D_{2d} -Grundzustand (vgl.(5)) nach einfachen π -Modellvorstellungen nur zwei p-Orbitale jeweils benachbarter Kohlenstoffzentren in π -Wechselwirkung treten können. Vereinfachend läßt sich dies an einem reinem π -Schema durch orthogonale Kopplung zweier Äthylene A und B darstellen (4):



Eine derartige Näherung mit vernachlässigbarer Wechselwirkung über den sp-hybridisierten zentralen Kohlenstoff ³ wird durch die Orthogonalität der p_x - und p_z -Orbitale gefordert und experimentell durch nahezu gleiche Ionisierungs- ⁶ und UV-Anregungsenergien ⁷ nahegelegt. Ursache der Differenz der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien ist zum Teil der Geometrieunterschied zwischen dem D_{2d} -Grundzustand und dem angeregten D_{2h} - $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zustand (5). Nach EHT-Rechnungen sollte das antiplanare (D_{2d} -) Allen ("Möbius-Allen") ⁸ gegenüber der planaren (D_{2h} -) Form ("Hückel-Allen") ⁸ um 42.3 kcal/Mol bevorzugt sein. Hinzu kommt, daß die aus jeweils doppelt entarteten $\pi(2e)$ - und $\pi^*(3e)$ -Orbitalen des Allens hervorgehenden Konfigurationen stark mischen und damit eine Aufspaltung der ohne Konfigurationswechselwirkung entarteten Zustände bewirken.



Ein erweitertes qualitatives Wechselwirkungsdiagramm der π -Orbitale muß natürlich auch σ_{CH_2} -Anteile berücksichtigen, die bei geeigneter Orientierung mit dem π -System des Äthylens kombinieren können. Hierbei wird die nach (4) unverständliche geringe Destabilisierung der höchsten besetzten π - und niedrigsten unbesetzten π^* -Molekülorbitale (2e und 3e) durch schwache, antibindende π -Beimischung tieferliegender σ_{CH_2} -Anteile im Rahmen einer Hyperkonjugation verdeutlicht (Abb.1).

Die erste Ionisierungsenergie des Methylens wurde zu 10.40 eV bestimmt ⁴. Sie entspricht einem "freien" Elektronenpaar der CH_2 -Gruppe (6). Erst die zweite experimentell nicht bestimmte Ioni-



(6)

sierung entspricht dem π -wechselwirkungsfähigen σ_{CH_2} -Orbital. Nach EHT-Rechnungen sollte sie bei ~ 3.5 eV höherer Ionisierungsenergie zu erwarten sein.

Insgesamt ist der Effekt einer π -Konjugation über den zentralen

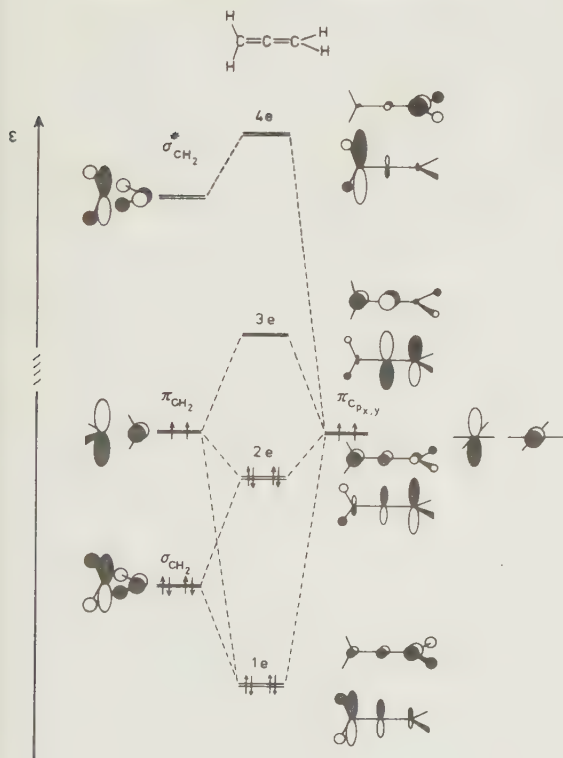


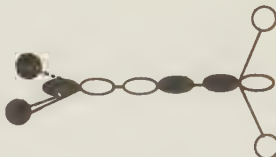
Abb.1. Qualitatives π -Wechselwirkungsdiagramm des Allens

Kohlenstoff des Allens mit $\Delta\pi=0.21$ eV und $\Delta\pi^*=0.24$ eV gering. Wechselwirkungen vergleichbarer Größenordnung über tetraedrische Zentren⁹ wurden an Spirarenen $(CH=CH)_m$, $C(CH=CH)_n$ und Polyen-Ketalen $(CH=CH)_mC(OR)_2$ abgeschätzt¹⁰ und an Vinylsilanen $(CH_2=CH)_n$ SiR_{4-n} PE-spektroskopisch zu 0.2-0.3 eV¹¹ bestimmt.

Die ersten PE-Banden des Allens⁶ und Tetramethylallens (Abb.2) bei 10.30 eV bzw. 9.08 eV (vgl. Tab.1) sind durch Jahn-Teller-Verzerrung um 0.60 bzw. 0.48 eV aufgespalten. Nach dem qualitativen Wechselwirkungsdiagramm (Abb.1) sollten diese jeweils

e(π)-Ionisierungen zuzuordnen sein. Im Anschluß daran folgen im

Allen eine σ -, im Tetramethylallen mehrere σ - und π -Ionisierungen. Die zweite, sehr breite Bande des Grundkörpers sollte nach modifizierten CNDO-Rechnungen einer Ionisierung aus dem $2b_2(\sigma)$ -Orbital (7) entsprechen:



(7)

Ursache dieser breiten Bande ist jedoch möglicherweise eine zweite Ionisierung, deren zugehöriges Orbital ($1e(\pi)$) dann zu tief berechnet würde. Dies wird insbesondere dadurch nahegelegt, daß ein σ_{CH_2} -Orbital nach Abschätzungen bei $\sim 14-15$ eV erwartet wird. Durch bindend/antibindende Kombination mit dem Äthylen- π -Gerüst (Abb.1) resultiert damit nach der Rechnung eine stark unsymmetrische Aufspaltung: $2e(\pi)$ wird gegenüber $\pi_{C_2H_4}$ (10.51 eV) um 0.2 eV destabilisiert, während σ_{CH_2} durch π -Wechselwirkung um > 3 eV stabilisiert wird. Es ist daher wahrscheinlich, daß die $1e(\pi)$ -Ionisierung ebenfalls im Bereich 14-16 eV erfolgt.

Bei Tetramethylsubstitution (Abb.2) verschiebt sich durch induktive und hyperkonjugative Effekte das Gesamtspektrum nach niedrigeren Ionisierungsenergien. Die Bandenzahl und damit die Bandenbreite im Bereich 13-16 eV erscheint durch Ionisierungen der Methylorbitale vergrößert. Die Übereinstimmung berechneter und experimenteller IE_v -Werte ist sowohl bei $K\pi=0.585$ als auch für $K\pi=0.400$ (8.5) recht befriedigend.

Die längstwelligen Banden im UV-Spektrum des Allens (erstmalig von SUTCLIFFE und WALSH ⁷ aufgenommen) sind auf $2e(\pi) \rightarrow 3e(\pi^*)$ -Anregungen (vgl. Abb.1) zurückzuführen. Die resultierenden Zustände, deren energetische Reihenfolge unterschiedlich beschrieben wurde 4, 5, 7, 12-14, entsprechen den Symmetrien 1A_1 , 1A_2 , 1B_1 und 1B_2 .

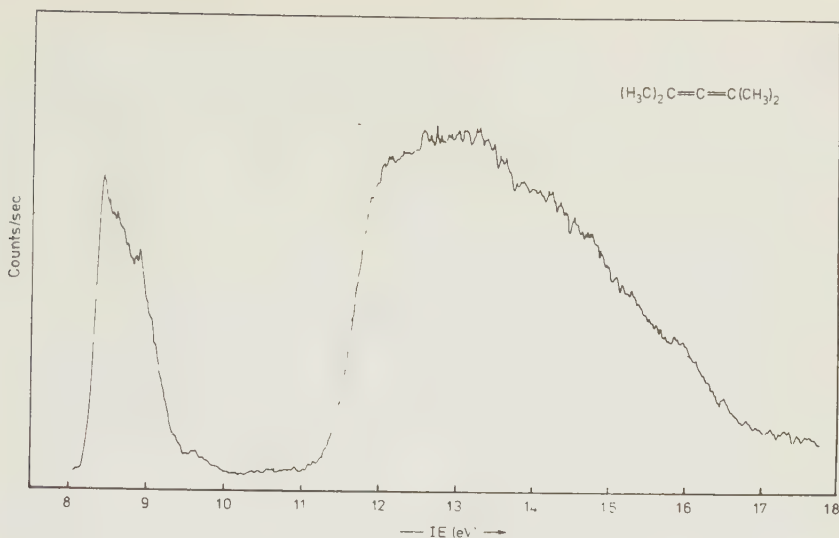


Abb.2. PE-Spektrum des Tetramethylallens

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{array}$				$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$			
IE_V^6	$-\epsilon-1^a) - \epsilon-1^b)$			IE_V	$-\epsilon-1^a) - \epsilon-1^b)$		
10.30	9.83	10.38	$2e(\pi)^d)$	8.66	8.84	9.08	$6e(\pi)^d)$
14.10				12.35	13.00	12.70	$4b_2$
$\vdots$ c)	15.78	15.70	$2b_2$	13.00	14.11	14.07	$5e(\pi)$
16.00				$\vdots$ c)	15.33	15.05	$4a_1$
17.5	17.87	18.31	$1e(\pi)$	16.00	16.25	16.23	$4e(\pi)$
a) $K\pi=0.400$, b) $K\pi=0.585$, c) breite Bande, d) die Symmetrie-zuordnung erfolgte nach D_{2d}^*							

Tab.1. Vertikale Ionisierungsenergien IE_V und CNDO-Orbital-energien ϵ (eV) von Allen und Tetramethylallen

* C_3H_4 : $\text{CC}=1.308 \text{ \AA}$, $\text{CH}=1.07 \text{ \AA}$, $\angle \text{CCC}=180^\circ$, $\angle \text{CCH}=120^\circ$;
 C_7H_{12} : $\text{CC}=1.308 \text{ \AA}$, $\text{CCH}_3=1.53 \text{ \AA}$, $\text{CH}=1.09 \text{ \AA}$, $\angle \text{CCC}=180^\circ$,
 $\angle \text{CCCH}_3=120^\circ$, $\angle \text{CCH}=109.5^\circ$ (vgl. Lit. Zit. 35)

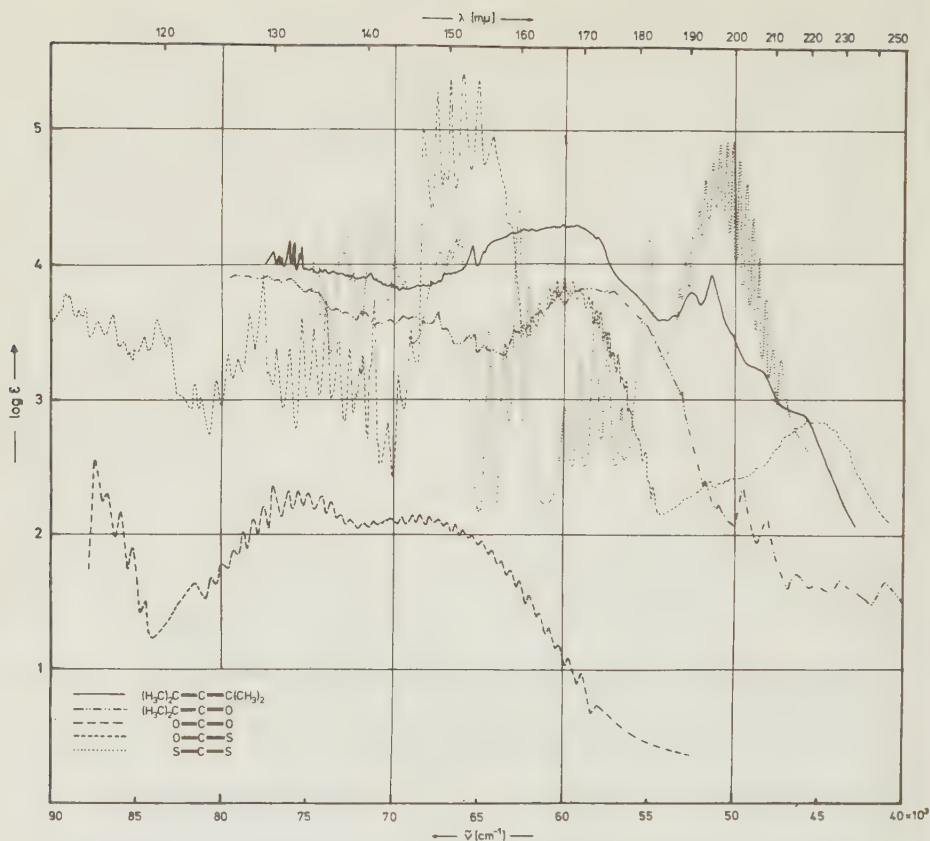
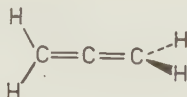
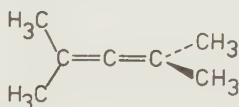


Abb.3. Gasphasen-Vakuum-UV-Spektren von Tetramethylallen, Dimethylketen, Kohlendioxid, Kohlenoxisulfid und Schwefelkohlenstoff

Nur die $^1A_1 \rightarrow ^1B_2$ -Anregung sollte nach gruppentheoretischen Argumenten erlaubt sein. Nach den hier durchgeführten CNDO-CI-Rechnungen gehen alle vier Zustände aus mehr oder weniger gemischten Konfigurationen hervor ¹⁴. Die beiden ersten entsprechen weitgehend Anregungen aus π - in orthogonale π^* -Orbitale, die daran anschließenden $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen innerhalb der xz- bzw. yz-Ebene. In geringerem Ausmaß sind jedoch jeweils den Zuständen (1)/(2)



$\bar{\nu}_{UV}^5$	$\epsilon(f)$	b)	$\bar{\nu}_{CNDO}^a$	f	ϕ_J^{-K}
38460- -44450	s	(1)	1A_1	40850	0. $\pi \rightarrow \pi^* -0.81(2e_x \rightarrow 3e_y)$ $-0.56(2e_y \rightarrow 3e_y)$
46500	100	(2)	1A_2	40850	0. $\pi \rightarrow \pi^* 0.80(2e_y \rightarrow 3e_x)$ $-0.57(2e_x \rightarrow 3e_y)$
54100	(0.03)	(3)	1B_1	51850	0. $\pi \rightarrow \pi^* 0.51(2e_x \rightarrow 3e_x)$ $-0.51(2e_y \rightarrow 3e_y)$ $0.49(2e_x \rightarrow 3e_y)$ $0.49(2e_y \rightarrow 3e_x)$
58300	(0.34)	(4)	1B_2	54300	0.81 $\pi \rightarrow \pi^* -0.61(2e_y \rightarrow 3e_y)$ $-0.61(2e_x \rightarrow 3e_x)$ $-0.30(2e_y \rightarrow 3e_x)$ $0.30(2e_x \rightarrow 3e_y)$
c)		(5)	1E	65450	0. $\pi \rightarrow \sigma^* 0.90(2e_x \rightarrow 3a_1)$
		(6)		65450	0. $\pi \rightarrow \sigma^* -0.90(2e_y \rightarrow 3a_1)$



$\bar{\nu}_{UV}$	$\epsilon(f)$	b)	$\bar{\nu}_{CNDO}$	f	ϕ_J^{-K}
46300	820	(1)	1A_1	38050	0. $\pi \rightarrow \pi^* -0.71(6e_x \rightarrow 7e_y)$ $0.71(6e_y \rightarrow 7e_x)$
48100	1600	(2)	1A_2	38050	0. $\pi \rightarrow \pi^* 0.71(6e_x \rightarrow 7e_y)$ $0.71(6e_y \rightarrow 7e_x)$
51300	8000	(3)	1B_1	49650	0. $\pi \rightarrow \pi^* 0.71(6e_x \rightarrow 7e_x)$ $-0.71(6e_y \rightarrow 7e_y)$
59200	20000	(4)	1B_2	52950	1.39 $\pi \rightarrow \pi^* 0.70(6e_x \rightarrow 7e_x)$ $0.70(6e_y \rightarrow 7e_y)$
65200	15000	(5)	1E	61300	0. $\pi \rightarrow \sigma^* -0.86(6e_x \rightarrow 5a_1)$
		(6)		61300	0. $\pi \rightarrow \sigma^* 0.86(6e_y \rightarrow 5a_1)$

s=schwach, ^{a)} $K\pi=0.585$, ^{b)} Symmetriezuordnung nach D_{2d} , c) weitere Banden, z.T. Rydbergserien

Tab.2. Vergleich der UV-Absorptionsmaxima $\bar{\nu}_{UV}$ (cm^{-1}), ϵ ($\text{Torr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) mit CNDO-CI-Anregungsenergien $\bar{\nu}_{CNDO}$ (cm^{-1}) und -Oszillatorstärken f für Allen und Tetramethylallen

$\pi_y \rightarrow \pi_y^* / \pi_x \rightarrow \pi_x^*$ sowie in (3) und (4) $\pi_x \rightarrow \pi_y^* / \pi_y \rightarrow \pi_x^*$ -Anteile beigemischt (Tab.2). Die hier vorgeschlagene Zuordnung steht in allen wesentlichen Einzelheiten im Einklang mit qualitativen Interpretationen durch RABALAIS und Mitarbeiter⁵. Im Anschluß an Banden (1)-(4) sollten zusätzlich Rydberg-Anregungen⁴ auftreten. Tetramethylsubstitution bewirkt eine angenähert gleiche induktive und hyperkonjugative Destabilisierung der $2e(\pi)$ - und $3e(\pi^*)$ -Orbitale des Allens. Die Verschiebung der Banden (1)-(6) (Tab.2) sind daher relativ gering. Entgegen den experimentellen Befunden (vgl. Abb.3), die bis auf Bande (3) eine schwache Hypsochromie erkennen lassen, folgen die berechneten Anregungsenergien einem entgegengesetzten Trend. Trotzdem bieten die Ergebnisse der CNDO-CI-Rechnungen qualitativ und numerisch eine Hilfe bei der Interpretation der komplizierten Spektren. Die Abweichungen von berechneten und experimentellen Werten liegen durchwegs im Bereich modellüblicher Unterschiede.

8.2 Keten und Dimethylketen

Bei Austausch einer $=CH_2$ -Gruppe des Allens (D_{2d}) gegen ein Sauerstoffatom erhält man das isoelektronische Keten (C_{2v}). Die symmetriebedingte Entartung der $2e(\pi)$ - und $1e(\pi)$ -Orbitale von C_3H_4 (Abb.1) wird damit aufgehoben. Für die Ableitung eines π -Wechselwirkungsdiagramms ist eine Abschätzung der Lage des freien Sauerstoffelektronenpaares (n_O) relativ zur σ_{CH_2} -Gruppe wesentlich. Als Anhaltswerte eignen sich die ersten Ionisierungsenergien des Wassers ($IE_1=12.62$ eV⁶) und des Dimethyläthers; $IE_1(ROR)$ entspricht jedoch einem Orbital, das nicht ausschließlich lokale p_O -Anteile aufweist. Sie wurde zu 10.04 eV PE-spektroskopisch

bestimmt ¹⁵ und ist damit niedriger als die zu ~ 14 eV abgeschätzte zweite Ionisierung des Methylen (vgl. 8.1). Ein π -Wechselwirkungsdiagramm unter Berücksichtigung der Lage dieser Startorbitale enthält Abb.4. Aus den entarteten $2e(\pi)$ -Allenorbitalen (Abb.1) gehen zwei um ~ 4.7 eV aufgespaltene $2b_2/2b_1$ -Orbitale des Ketens

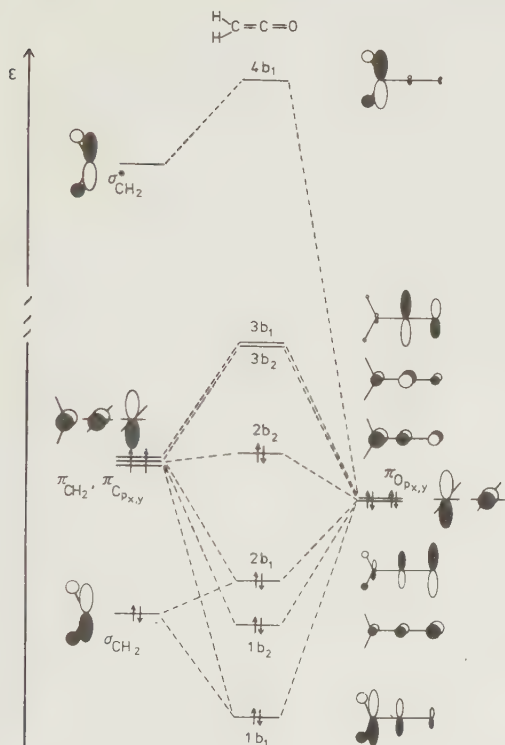


Abb.4. Qualitatives π -Wechselwirkungsdiagramm des Ketens

hervor (Tab.3), von denen das höchste besetzte CC- π -bindend und CO- π -antibindend, das zweithöchste besetzte CC- π -antibindend und CO- π -bindend ist (Abb. 4). $2b_2$ entspricht damit einem durch π_{p_O} -Anteile destabilisierten Äthylenorbital, $2b_1$ einem durch CH_2 - π -Wechselwirkung gegenüber Formaldehyd ($\text{IE } \pi = 14.09 \text{ eV}$ ⁶) um ~ 0.2 eV destabilisierten CO- π -Orbital. Nach dem "Baukastenprinzip" einer Kombination von Teilchromophoren ließen sich $3b_2/2b_2$ auch als antibindend/bindende Linearkombinationen von π_{CO}^* mit einem p_{C} -Orbital,

$3b_1/2b_1$ als solche mit σ_{CH_2} auffassen. Der Typ des höchsten besetzten Orbitals war Anlaß zu zahlreichen Spekulationen ⁶. Das auf modifizierten CNDO-Modellrechnungen basierende Wechselwirkungsdiagramm der Abb.4 verdeutlicht, daß es sich hierbei weder um

ein lokales CC- π -Orbital ¹⁶, noch um ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffs ⁶ handelt. Im Gegensatz zu TURNER ^{6, 17} ist dieses Orbital CC- π -bindend und CO- π -antibindend. Dies wird weiterhin durch eine Analyse der Feinstruktur gelegt. So entsprechen die Progressionen der ersten Bande ⁶ einer geringen Änderung der C=O-Streckschwingung ν_2 (CH₂CO: 2152 cm⁻¹, CH₂CO⁺: 2140 cm⁻¹) sowie einer stärkeren Abnahme der C=C-Streckschwingung ν_4 (CH₂CO: 1120 cm⁻¹ ¹⁸, CH₂CO⁺: 1020 cm⁻¹). Die nächstfolgende Bande (IE_V ~ 14.3 eV) ist nach Modellrechnungen einer 2b₁(π)-Ionisierung des orthogonalen π -Molekülorbitals, die dritte (IE_V=14.87 eV) dem vollbindenden 1b₂(π)-Orbital zuzuordnen (Tab.3).

Das höchste besetzte Ketenorbital (IE_V=9.64 eV) ist gegenüber dem des Äthylens (IE_V=10.51 eV) um ~0.9 eV destabilisiert. Die Anhebung dieses Orbitals ist damit im Keten deutlich größer als im Allen (~0.2 eV), da die energetisch höher liegenden p_O-Orbitale eine effektivere Wechselwirkung als CH₂-Gruppen ergeben. Wie das Diagramm der Abb.4 weiterhin zeigt, sollte eine in der Literatur übliche Klassifizierung "freier" Elektronenpaare in linearen Kumulen durch Dreizentren- π -Wechselwirkung ersetzt werden. Eine Gegenüberstellung vertikaler Ionisierungsenergien und berechneter Orbitalenergien des Ketens enthält Tab.3.

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} > \text{C} = \text{C} = \text{O} \end{array}$				
IE _V	- $\epsilon_{-1}^{\text{a)}}$ *		- $\epsilon_{-1}^{\text{b)}}$ *	
9.64	9.56	2b ₂ (π)	9.40	2b ₂ (π)
14.3	13.85	2b ₁ (π)	14.62	2b ₁ (π)
14.87	15.32	1b ₂ (π)	16.52	4a ₁
16.5	16.38	4a ₁	17.04	1b ₂ (π)
16.8	18.49	1b ₁ (π)	19.06	1b ₁ (π)
a) K π =0.400, b) K π =0.585				

Tab.3. Vertikale Ionisierungsenergien IE_V ⁶ und CNDO-Orbitalenergien ϵ (eV) von Keten

* CC=1.314 Å, CO= 1.161 Å, CH=1.083 Å, $\angle$ CCO=180°, $\angle$ CCH=120° (vgl. Lit.Zit. 35)

Der Vergleich der PE- und CNDO-Ergebnisse (Tab.3) zeigt die gute Übereinstimmung berechneter und experimenteller Werte. Bei Variation des Wichtungsfaktors K_{π} (vgl.2.2 und 8.5) werden lediglich das dritte und vierte Orbital vertauscht.

Das UV-Spektrum des Ketens 4, 5, 19, * unterscheidet sich deutlich von dem des isoelektronischen Allens. Das gleiche gilt für die in Abb.3 gezeigten Absorptionskurven der Dimethyl- bzw. Tetramethyl-derivate. Eine Diskussion der Substituenteneffekte soll hier auf die ersten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge beschränkt bleiben ¹⁴, da im Bereich $>50000 \text{ cm}^{-1}$ Zersetzung des Ketens eintritt ²⁰ und bei $\sim 58800 \text{ cm}^{-1}$ sowie bei $\sim 64500 \text{ cm}^{-1}$ von Rydbergbanden überlagerte Kontinua auftreten. Tab.4 enthält eine Gegenüberstellung gemessener und berechneter Anregungsenergien von Keten und Dimethylketen.

Ketenanaloge schwache Vorbanden konnten bei der verfügbaren Meßtechnik für Dimethylketen nicht beobachtet werden. Die Übereinstimmung der spektroskopischen und errechneten Anregungsenergien ist bezüglich der beiden ersten "out of plane" ($b_2 \rightarrow b_1$) (vgl. Abb. 4) und "in plane" ($b_2 \rightarrow b_2$) $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen befriedigend. Im Bereich $>70000 \text{ cm}^{-1}$ erwartete erlaubte ($b_1 \rightarrow b_1$) $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionen können aus den oben erwähnten Gründen (Zersetzung) nicht mehr zweifelsfrei lokalisiert werden. Der Effekt einer Methylsubstitution ist wie bei Allen auch hier wiederum gering ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$). Angemerkt sei, daß die durch Symmetrieeberniedrigung ($D_{2d} \rightarrow C_{2v}$) bedingte Aufhebung der Entartung der π - bzw. π^* -Orbitale Ursache für weitgehend ungemischte $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zustände des Ketens ist. Bezogen auf das Referenzsystem des Äthylens ($IE_{\pi}=10.51 \text{ eV}$) erfolgt somit im Allen ($IE_{\pi}=10.30 \text{ eV}$) eine Destabilisierung des höchsten

* Eine ausführliche Übersicht enthält ⁵ (vgl. dort die Literaturzitate 94-97)

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$					
$\bar{\nu}_{\text{UV}}^5$	ϵ	$\bar{\nu}_{\text{CNDO}}^{\text{a)}$	f	$\phi_J^{-\text{K}}$	
31000	9	$^1\text{A}_2$ 28940	0.	0.99(2b ₂ → 3b ₁)	
47000	100	$^1\text{A}_1$ 45450	0.23	-0.94(2b ₂ → 3b ₂)	
		$^1\text{B}_2$ 56370	0.	-0.99(2b ₂ → 5a ₁)	
		$^1\text{A}_2$ 71670	0.	0.99(2b ₁ → 3b ₂)	
		$^1\text{B}_2$ 75800	0.	0.99(2b ₂ → 6a ₁)	
59000	10000 b)	$^1\text{A}_1$ 77050	0.44	0.77(2b ₁ → 3b ₁)	
				-0.52(1b ₂ → 3b ₂)	
64500	4000 b)	$^1\text{A}_2$ 77900	0.	0.98(1b ₂ → 3b ₁)	
		$^1\text{B}_2$ 79340	0.	0.97(4a ₁ → 3b ₂)	
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$					
$\bar{\nu}_{\text{UV}}$	ϵ	$\bar{\nu}_{\text{CNDO}}^{\text{a)}$	f	$\phi_J^{-\text{K}}$	
	c)	$^1\text{A}_2$ 25510	0.	-0.99(3b ₂ → 5b ₁)	
43700	47	$^1\text{A}_1$ 43670	0.30	0.95(3b ₂ → 4b ₂)	
49400	250	$^1\text{B}_2$ 52630	0.	-0.92(3b ₂ → 7a ₁)	
		$^1\text{A}_2$ 70420	0.	0.89(4b ₁ → 4b ₂)	
				-0.42(3b ₁ → 4b ₂)	
		$^1\text{B}_2$ 70430	0.	-0.65(3b ₂ → 8a ₁)	
				0.67(3b ₂ → 9a ₁)	
		$^1\text{A}_2$ 73530	0.	0.89(3b ₂ → 6b ₁)	
				-0.40(3b ₂ → 8b ₁)	
		$^1\text{B}_1$ 76330	0.02	-0.90(6a ₁ → 5b ₁)	
		$^1\text{B}_2$ 77520	0.	0.96(6a ₁ → 4b ₂)	
58500	7000 b)	$^1\text{A}_1$ 78120	0.66	-0.67(4b ₁ → 5b ₁)	
68500	4000 b)			0.42(3b ₁ → 5b ₁)	
				0.49(2b ₂ → 4b ₂)	
a) $K\pi=0.585$, b) in diesem Bereich treten Kontinua sowie Rydberg-anregungen auf; weiterhin finden photochemische Spaltreaktionen statt; c) unter den angewandten Meßbedingungen keine Absorption					

Tab.4. Vergleich der UV-Absorptionsmaxima $\bar{\nu}_{\text{UV}}$ (cm⁻¹), ϵ (Torr⁻¹·cm⁻¹) mit CNDO-CI-Anregungsenergien $\bar{\nu}_{\text{CNDO}}$ (cm⁻¹) und -Oszillatorstärken f für Keten und Dimethylketen

besetzten π -Molekülorbitals um 0.2 eV, im Keten ($IE\pi=9.64$ eV) um 0.9 eV. Demgegenüber werden die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Allens ($\bar{\nu}_{\pi \rightarrow \pi^*}=58300 \text{ cm}^{-1}$) und Ketens ($\bar{\nu}_{\pi \rightarrow \pi^*}=47000 \text{ cm}^{-1}$ relativ zu Äthylen ($\bar{\nu}_{\pi \rightarrow \pi^*}=61000 \text{ cm}^{-1}$) ³ um 0.34 eV bzw. 1.74 eV bathochrom verschoben. Dies bedeutet, daß etwa die Hälfte dieser Verschiebung auf einer Anhebung des höchsten besetzten π -Orbitals, der Rest auf einer Absenkung des untersten π^* -Orbitals gegenüber Äthylen beruht. Eine Dreizentren- π -Wechselwirkung unter Einbeziehung des "freien" Sauerstoffelektronenpaares ist damit keineswegs vernachlässigbar klein, wie von RABALAIS ⁵ * aufgrund einer andersartigen Zuordnung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien angenommen wurde.

8.3 Kohlendioxid, Kohlenoxisulfid und Schwefelkohlenstoff

Die Grundzustandseigenschaften der isoelektronischen Kumulene CO_2 , COS und CS_2 sind sehr gut bekannt. Dies gilt vor allem für Kohlendioxid, ein beliebtes Testmolekül für theoretische Verfahren ²¹. Die ersten vier PE-Banden wurden durch TURNER und Mitarbeiter ^{6, 22} zweifelsfrei zugeordnet. Demnach ergibt sich für den $1\Sigma_g^+$ -Grundzustand der $D_{\infty h}$ -Moleküle CO_2 und CS_2 ^{6, 22, 23} die Orbitalreihenfolge (8)

$$\dots (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^4 \quad (8)$$

die auch nach qualitativen Walsh-Diagrammen ^{24, 25} postuliert wird. Trotz der reduzierten Molekülsymmetrie ($C_{\infty v}$) bleibt eine analoge Sequenz auch im Kohlenoxisulfid erhalten; allerdings entsprechen dann π_g und π_u der Darstellung für π , während σ_g und σ_u in σ übergehen.

* Die erwähnte Arbeit ⁵ enthält einige Fehler bei der Symmetrie-zuordnung

Trotz der experimentell eindeutig gesicherten Orbitalsequenz des Kohlendioxids sind semiempirische Verfahren nahezu ausnahmslos nicht in der Lage die Orbitalreihenfolge oder gar die Orbitalenergien numerisch zu reproduzieren. Die Ergebnisse der wichtigsten semiempirischen Modelle z.T. mit unterschiedlicher Parametrisierung zeigt Tab.5.

IE_v^6		EHT	MINDO/1	MINDO/2	INDO	CNDO/2 (P/R) ^{a)}	CNDO/2 (S/M) ^{b)}	CNDO/2 (S/O) ^{b)}
		$-\epsilon$	$-\epsilon$	$-\epsilon$	$-\epsilon$	$-\epsilon$	$-\epsilon$	$-\epsilon$
$1\pi_g$	13.79	14.74	13.27	12.92	14.92	15.69	13.78	14.55
$1\pi_u$	17.59	16.04	15.54	16.74	24.09	24.76	16.26	16.83
$2\sigma_u$	18.08	15.21	13.48	13.80	18.48	20.44	13.58	14.55
$2\sigma_g$	19.40	17.44	18.10	17.11	22.33	24.42	20.69	21.01
a) vgl. 26,27, b) Parametrisierung nach SICHEL und WHITEHEAD ²⁶ , γ -Beziehung nach MATAGA ²⁸ oder OHNO ²⁹								

Tab.5. Vergleich vertikaler Ionisierungsenergien IE_v mit berechneten Orbitalenergien $-\epsilon$ (eV)

Keines der wesentlichsten semiempirischen Rechenverfahren (Tab.5) liefert die korrekte Orbitalreihenfolge $1\pi_g$, $1\pi_u$, $2\sigma_u$, $2\sigma_g$ oder eine numerisch befriedigende Wiedergabe der vertikalen Ionisierungsenergien.

Beides wird jedoch durch das hier stets verwendete modifizierte CNDO-Verfahren (vgl. 2.2) für CO_2 , COS und CS_2 erreicht (Tab. 6). Für die Schwefelverbindungen wurden hierbei zwar 3d-Orbitale in den Basissatz einbezogen; sie sind jedoch nur von geringem Einfluß

O = C = O				O = C = S				S = C = S			
IE _v	- ε ^{a)}	- ε ^{b)} *		IE _v	- ε ^{a,c)} *	- ε ^{b,c)} *		IE _v	- ε ^{a,c)} *	- ε ^{b,c)} *	
13.79	13.79	13.69	1π _g	11.19	11.47	11.31	2π	10.07	10.85	10.60	1π _g
17.59	17.79	19.63	1π _u	15.52	16.83	18.44	1π	12.83	13.80	15.06	1π _u
18.08	18.11	18.17	2σ _u	16.04	16.51	16.41	4σ	14.47	15.37	15.26	2σ _u
19.40	21.35	21.40	2σ _g	17.90	20.45	20.64	3σ	16.19	18.74	18.72	2σ _g
a) Kπ=0.400, b) Kπ=0.585, c) unter Einschluß von 3d _g											

Tab.6. Vertikale Ionisierungsenergien IE_v⁶ und CNDO-Orbitalenergien ε (ev) von Kohlendioxid, Kohlenoxisulfid und Schwefelkohlenstoff

* CO₂: CO=1.162 Å; COS: CO=1.161 Å, CS=1.56 Å; CS₂: CS=1.554 Å; vgl. Lit.Zit. 35.

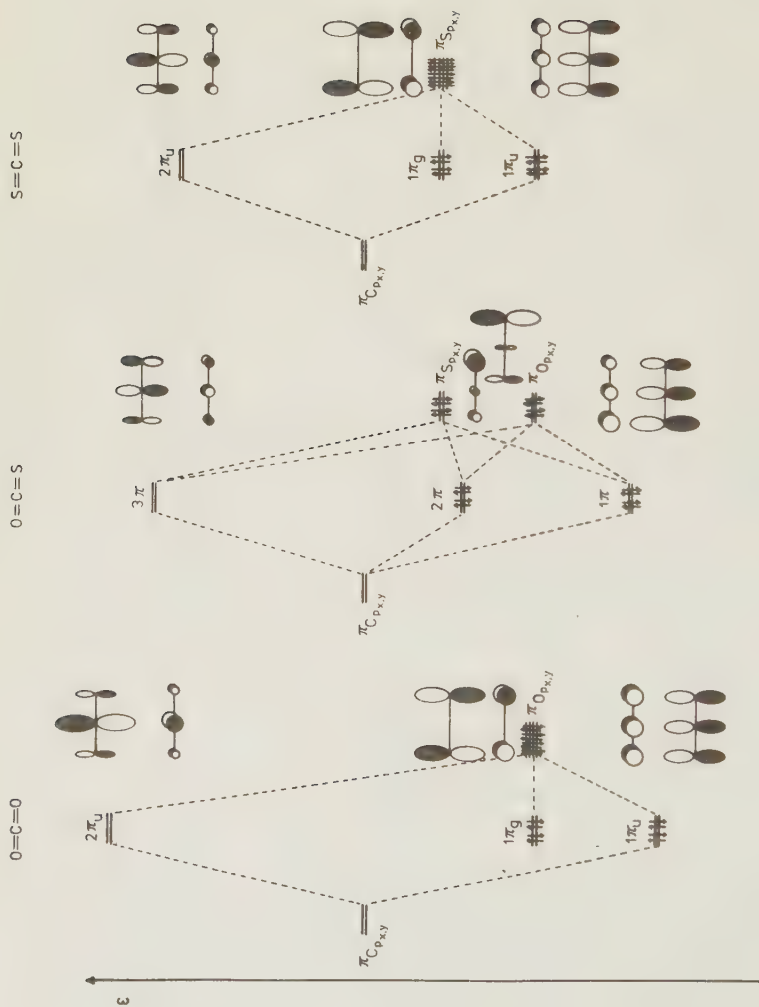


Abb. 5. Qualitative π -Wechselwirkungsdiagramme von Kohlendioxid, Kohlenoxisulfid und Schwefelkohlenstoff

auf die Lage der Orbitalenergien. Ein weiterer Vorteil des mod. CNDO-Verfahrens ist, daß es sich im Gegensatz zu den Modellen der Tab. 5 als einziges darüberhinaus zur Berechnung von Anregungsenergien über eine Konfigurationswechselwirkung eignet. Eine Einbeziehung von 3d-Schwefelorbitalen führt hier aufgrund von $d\pi^*$ - und $d\sigma^*$ -Wechselwirkungen zu größeren Verschiebungen.

Die höchsten besetzten, entarteten $1\pi_g$ -Orbitale der $D_{\infty h}$ -Moleküle CO_2 und CS_2 enthalten aus Symmetriegründen keine Koeffizientenbeiträge des zentralen Kohlenstoffatoms (Abb.5). Vernachlässigt man eine nichtbindende Wechselwirkung der endständigen Atome, entspricht die Lage dieser Orbitale den Ionisierungsenergien der reinen p_O - bzw. p_S -Orbitale. Wie der Vergleich von Kohlenstoff- und Thiokumulenen zeigt (vgl. 7.), ist die Annahme einer geringen "through space"-Wechselwirkung ($O\cdots O$ bzw. $S\cdots S$) gerechtfertigt.

Die $1\pi_g/1\pi_u$ -Aufspaltung ist im Schwefelkohlenstoff ($\Delta E = 2.76 \text{ eV}$ ³⁰) geringer als im Kohlendioxid ($\Delta E = 3.80 \text{ eV}$), obwohl die energetisch enger beisammenliegenden p-Orbitale des Schwefels und des Kohlenstoffs zu einer stärkeren Aufspaltung führen sollten (Abb.5, Tab.6). Das Ergebnis bestätigt damit die Beobachtung, daß $3p\pi, 2p\pi$ -Wechselwirkungen aufgrund der größeren Abstände ($d_{C=S} = 1.554 \text{ \AA}$) kleiner als $2p\pi, 2p\pi$ -Wechselwirkungen ($d_{C=O} = 1.162 \text{ \AA}$) sind.

Im Kohlenoxisulfid bewirkt die Symmetrierniedrigung, daß auch Beiträge des zentralen Kohlenstoffatoms auftreten können. Das höchste besetzte π -Orbital (2π) weist bevorzugt am Schwefelzentrum, das tieferliegende 1π -Orbital überwiegend am Sauerstoffzentrum Beiträge auf. Die Gesamtaufspaltung $2\pi/1\pi$ beläuft sich hier auf 4.33 eV und übersteigt die vergleichbaren Werte für CO_2 , CS_2 und SO_2 ($\Delta E = 3.35 \text{ eV}$, vgl. 7.).

Die UV-Absorptionskurven des Kohlendioxids, Kohlenoxisulfids und Schwefelkohlenstoffs sind durchwegs gut strukturiert (Abb.3). Das CO_2 -Spektrum weist im Bereich $55000\text{--}88000\text{ cm}^{-1}$ drei Banden bei 68000 cm^{-1} , 77000 cm^{-1} und 87500 cm^{-1} auf (Tab.7); über zusätzliche äußerst intensitätsschwache Banden bei 39500 cm^{-1} und 52000 cm^{-1} , die wir nicht beobachten konnten, wurde in einigen Arbeiten 5, 31 berichtet.

Die CNDO-CI-Rechnungen für Kohlendioxid (Tab.7) ergeben eine numerisch recht befriedigende Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen Werten. Es sei jedoch angemerkt, daß sich die Symmetriezuordnungen teils deutlich von qualitativen Interpretationen durch RABALAIS⁵ und HERZBERG⁴ unterscheiden, welche wiederum untereinander stark differieren*. Häufig ist eine elektronische Anregung dieser kleinen Moleküle mit drastischen Geometrieänderungen verbunden³², welche von keinem einfachen CNDO-CI-Modell berücksichtigt werden können. Nach Tab.7 sollte die intensivste "in plane"- $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande einer Anregungsenergie von 77000 cm^{-1} entsprechen. Für die anschließende Bande bei 87500 cm^{-1} wird eine Intensivierung durch Rydberganregungen erwartet.

Auffallend ist die im Gegensatz zu CO_2 und CS_2 sehr schlechte Übereinstimmung berechneter und gemessener Anregungsenergien für Kohlenoxisulfid**. Wie aus den berechneten Orbitalenergien der Tab.6 zu entnehmen ist, wird durch das Modell schon die Orbitalsequenz $2\pi, 1\pi, 4\sigma, 3\sigma$ nicht richtig wiedergegeben; 1π erscheint relativ zu den σ -Orbitalen bei zu hohen Energiewerten. Diese Unzulänglichkeiten des CNDO-Modells könnten nach früheren Erfahrungen z.T. auf der Polaritätszunahme im Vergleich zu CO_2 und CS_2 beruhen.

Das UV-Spektrum des Schwefelkohlenstoffs weist im Bereich 45000--

O=C=O					
$\bar{\nu}_{UV}$	ϵ		$\bar{\nu}_{CNDO}^a)$	f	Φ_J^k
(39500)	■	$1 \Sigma_u^-$	39440	0.	$0.98(1\pi_g^y \longrightarrow 2\pi_u^x)$
(52000)	■	$1 \Delta_u$	39440	0.	$-0.67(1\pi_g^y \longrightarrow 2\pi_u^y)$
					$0.53(1\pi_g^x \longrightarrow 2\pi_u^y)$
					$0.52(1\pi_g^x \longrightarrow 2\pi_u^x)$
		$1 \Delta_u$	39440	0.	$-0.62(1\pi_g^x \longrightarrow 2\pi_u^y)$
					$0.48(1\pi_g^x \longrightarrow 2\pi_u^x)$
68000	144	$1 \Sigma_g^-$	67920	0.	$0.79(1\pi_u^x \longrightarrow 2\pi_u^y)$
					$0.55(1\pi_u^x \longrightarrow 2\pi_u^x)$
		$1 \Delta_g$	67920	0.	$0.69(1\pi_u^x \longrightarrow 2\pi_u^x)$
					$0.51(1\pi_u^y \longrightarrow 2\pi_u^y)$
					$0.42(1\pi_u^y \longrightarrow 2\pi_u^x)$
		$1 \Delta_g$	67920	0.	$0.71(1\pi_u^y \longrightarrow 2\pi_u^y)$
					$-0.69(1\pi_u^y \longrightarrow 2\pi_u^x)$
77000	228	$1 \Sigma_u^+$	72500	0.99	$-0.67(1\pi_g^y \longrightarrow 2\pi_u^y)$
					$-0.67(1\pi_g^x \longrightarrow 2\pi_u^x)$
		$1 \Pi_g$	73020	0.	$0.85(2\sigma_u \longrightarrow 2\pi_u^x)$
					$-0.52(2\sigma_u \longrightarrow 2\pi_u^y)$
		$1 \Pi_g$	73020	0.	$0.85(2\sigma_u \longrightarrow 2\pi_u^y)$
					$0.52(2\sigma_u \longrightarrow 2\pi_u^x)$
87500	371	$1 \Sigma_g^+$	87800	0.	$-0.54(1\pi_u^y \longrightarrow 2\pi_u^x)$
					$-0.54(1\pi_u^x \longrightarrow 2\pi_u^y)$
					$-0.45(1\pi_u^y \longrightarrow 2\pi_u^y)$
					$0.45(1\pi_u^x \longrightarrow 2\pi_u^x)$
O=C=S					
		$1 \Sigma^-$	21000	0.	$-0.88(2\pi^y \longrightarrow 3\pi^x)$
		1Δ	21000	0.	$0.53(2\pi^x \longrightarrow 3\pi^x)$
					$-0.47(2\pi^x \longrightarrow 3\pi^y)$
					$0.44(2\pi^y \longrightarrow 3\pi^x)$
		1Δ	21000	0.	$-0.87(2\pi^x \longrightarrow 3\pi^y)$
44800	758	1Π	35150	0.	$-0.99(2\pi^x \longrightarrow 5\sigma)$
(~ 51000)	(~ 260)	1Π	35150	0.	$0.99(2\pi^y \longrightarrow 5\sigma)$
59800	8300	$1 \Sigma^+$	41550	0.34	$0.61(2\pi^x \longrightarrow 3\pi^x)$
					$-0.61(2\pi^y \longrightarrow 3\pi^y)$

s=schwach, ^{a)} $K\pi=0.400$, ^{b)} unter Einschluß von 3d_s

Tab.7. Vergleich der UV-Absorptionsmaxima $\bar{\nu}_{UV}$ (cm⁻¹), ϵ (Torr⁻¹·cm⁻¹) mit CNDO-CI-Anregungsenergien $\bar{\nu}_{CNDO}$ (cm⁻¹) und -Oszillatorstärken f für Kohlendioxid, Kohlenoxisulfid und Schwefelkohlenstoff

O=C=S				
ν_{UV}	ϵ	ν_{GNDO} a, b)	f	Φ_J^{-K}
		$^1\Sigma^-$ 51700	0.	$-0.59(1\pi^y \rightarrow 3\pi^y)$ $0.48(1\pi^x \rightarrow 3\pi^y)$ $-0.48(1\pi^y \rightarrow 3\pi^x)$
		$^1\Delta$ 51700	0.	$0.87(1\pi^x \rightarrow 3\pi^x)$
		$^1\Delta$ 51700	0.	$-0.66(1\pi^y \rightarrow 3\pi^y)$ $0.46(1\pi^y \rightarrow 3\pi^x)$ $-0.46(1\pi^x \rightarrow 3\pi^y)$
		$^1\Sigma^+$ 53780	0.	$0.99(2\pi^y \rightarrow 4\pi^d)$
		$^1\Sigma^-$ 55400	0.	$0.83(2\pi^x \rightarrow 3\pi^y)$ $-0.55(2\pi^x \rightarrow 3\pi^y)$
		$^1\Delta$ 55400	0.	$0.83(2\pi^x \rightarrow 3\pi^y)$ $0.55(2\pi^x \rightarrow 3\pi^y)$
		$^1\Delta$ 55400	0.	$1.00(2\pi^y \rightarrow 3\pi^x)$
		$^1\Pi$ 57500	0.	$-0.95(4\sigma \rightarrow 3\pi^x)$
		$^1\Pi$ 57500	0.	$-0.95(4\sigma \rightarrow 3\pi^y)$
		$^1\Sigma^-$ 62380	0.	$-0.86(2\pi^x \rightarrow 4\pi^y)$
		$^1\Delta$ 62380	0.	$-0.55(2\pi^x \rightarrow 4\pi^y)$ $-0.37(2\pi^x \rightarrow 4\pi^y)$ $-0.37(2\pi^y \rightarrow 4\pi^x)$
		$^1\Delta$ 62380	0.	$-0.86(2\pi^y \rightarrow 4\pi^x)$
65800	260000	$^1\Sigma^+$ 65750	0.28	$0.62(2\pi^x \rightarrow 4\pi^x)$ $0.62(2\pi^y \rightarrow 4\pi^y)$
74000	55000	$^1\Sigma^+$ 83200	0.31	$0.68(1\pi^x \rightarrow 3\pi^x)$ $0.68(1\pi^y \rightarrow 3\pi^y)$
77500	90000			
S=C=S				
		$^1\Sigma_u^-$ 11470	0.	$0.92(1\pi_g^y \rightarrow 2\pi_u^x)$ $-0.38(1\pi_g^y \rightarrow 2\pi_u^y)$
		$^1\Delta_u$ 11470	0.	$-0.65(1\pi_g^y \rightarrow 2\pi_u^y)$ $-0.65(1\pi_g^x \rightarrow 2\pi_u^x)$
		$^1\Delta_u$ 11470	0.	$0.92(1\pi_g^x \rightarrow 2\pi_u^y)$ $0.38(1\pi_g^x \rightarrow 2\pi_u^x)$

Tab.7. Fortsetzung

S=C=S						
ν_{UV}	ϵ	ν_{CND0}	a, b)	f	Φ_J^{-K}	
(28150)						
31400	30	$^1\Sigma_g^-$	28600	0.	$0.82(1\pi_u^y \rightarrow 2\pi_u^x)$	
					$0.46(1\pi_u^x \rightarrow 2\pi_u^x)$	
		$^1\Delta_g$	28600	0.	$-0.68(1\pi_u^x \rightarrow 2\pi_u^x)$	
					$-0.66(1\pi_u^y \rightarrow 2\pi_u^y)$	
		$^1\Delta_g$	28600	0.	$-0.81(1\pi_u^x \rightarrow 2\pi_u^y)$	
					$0.48(1\pi_u^y \rightarrow 2\pi_u^y)$	
		$^1\Pi_u$	40460	0.	$-0.75(1\pi_g^x \rightarrow 3\sigma_u)$	
					$-0.60(1\pi_g^x \rightarrow 3\sigma_g)$	
		$^1\Pi_u$	40460	0.	$-0.75(1\pi_g^y \rightarrow 3\sigma_u)$	
					$-0.60(1\pi_g^y \rightarrow 3\sigma_g)$	
		$^1\Pi_g$	40540	0.	$0.99(1\pi_g^x \rightarrow 3\sigma_g)$	
		$^1\Pi_g$	40540	0.	$0.99(1\pi_g^y \rightarrow 3\sigma_g)$	
		$^1\Pi_g$	43740	0.	$0.84(2\pi_u \rightarrow 2\sigma_u^y)$	
					$-0.54(2\pi_u \rightarrow 2\sigma_u^x)$	
		$^1\Pi_g$	43740	0.	$0.84(2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u^x)$	
					$0.54(2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u^y)$	
50400	40000	$^1\Sigma_w^+$	47270	1.69	$-0.64(1\pi_g^y \rightarrow 2\pi_u^y)$	
					$0.64(1\pi_g^x \rightarrow 2\pi_u^x)$	
		$^1\Sigma_g^+$	52920	0.	$-0.47(1\pi_u^x \rightarrow 2\pi_u^y)$	
					$-0.47(1\pi_u^y \rightarrow 2\pi_u^x)$	
					$0.44(1\pi_u^x \rightarrow 2\pi_u^x)$	
					$-0.44(1\pi_u^y \rightarrow 2\pi_u^y)$	
58200	2800	$^1\Sigma_g^-$	64720	0.	$-0.83(1\pi_g^y \rightarrow 3\pi^d)$	
					$-0.55(1\pi_g^y \rightarrow 3\pi^d)$	
		$^1\Delta_g$	64720	0.	$0.83(1\pi_g^y \rightarrow 3\pi^d)$	
					$-0.55(1\pi_g^y \rightarrow 3\pi^d)$	
		$^1\Delta_g$	64720	0.	$0.99(1\pi_g^x \rightarrow 3\pi^d)$	
		$^1\Sigma_g^+$	64720	0.	$-0.99(1\pi_g^x \rightarrow 3\pi^d)$	
66000	9000	$^1\Sigma_g^-$	66520	0.	$-0.74(1\pi_g^y \rightarrow 4\pi^d)$	
					$-0.66(1\pi_g^y \rightarrow 4\pi^d)$	
		$^1\Delta_g$	66520	0.	$0.74(1\pi_g^y \rightarrow 4\pi^d)$	
					$-0.66(1\pi_g^y \rightarrow 4\pi^d)$	
		$^1\Delta_g$	66520	0.	$-0.77(1\pi_g^x \rightarrow 4\pi^d)$	
					$-0.63(1\pi_g^x \rightarrow 4\pi^d)$	
		$^1\Sigma_g^+$	66520	0.	$0.77(1\pi_g^x \rightarrow 4\pi^d)$	
					$0.63(1\pi_g^x \rightarrow 4\pi^d)$	

Tab.7. Fortsetzung

70000 cm^{-1} insgesamt fünf wohlstrukturierte Bandensysteme beobachtet (Abb.3); zwei davon ($\sim 55000\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 62000\text{ cm}^{-1}$) sind vermutlich auf Rydberganregungen zurückzuführen⁵; gleiches könnte für die Absorptionen $> 70000\text{ cm}^{-1}$ gelten * * *. Eine zusätzliche Bande konnten wir bei 31400 cm^{-1} lokalisieren, während sich ein weiteres Maximum bei $\sim 28150\text{ cm}^{-1}$ (vgl. Lit.Zit. 5) in unseren Messungen nicht reproduzieren ließ.

Tab.7 enthält eine Gegenüberstellung der nach dem modifizierten CNDO-CI-Verfahren berechneten Anregungsenergien mit den UV-spektroskopischen Daten für Schwefelkohlenstoff. In Übereinstimmung mit RABALAIS⁵ wird der "in plane"- $\pi \longrightarrow \pi^*$ -Übergang ($^1\Sigma_g^+ \longrightarrow ^1\Sigma_u^+$) dem Maximum bei 50400 cm^{-1} zugeordnet. Nach den Modellrechnungen sind weiterhin im Bereich $> 64000\text{ cm}^{-1}$ π -Anregungen in unbesetzte Schwefel-3d-Orbitale zu erwarten. Die numerische Übereinstimmung bezüglich der verbotenen "out of plane"- $\pi \longrightarrow \pi^*$ -Absorption ($\bar{\nu}_{UV} = 31400\text{ cm}^{-1}$) sowie der erlaubten "in plane"- $\pi \longrightarrow \pi^*$ -Absorption ($\bar{\nu}_{UV} = 50400\text{ cm}^{-1}$) ist wie bei Kohlendioxid befriedigend und liegt innerhalb modellbedingter Abweichungen. Kritisch ist die Zuordnung der $\pi \longrightarrow \pi^{*d}$ -Banden, da ihre Lage stark durch die Wahl der Slater-d-Exponenten beeinflusst wird. Durch die Einbeziehung der d-Orbitale, die in der Regel eine Stabilisierung der ersten π^* -Orbitale bewirken, wird jedoch eine bessere rechnerische Erfassung der $\pi \longrightarrow \pi^*$ -Anregungen ermöglicht.

* vgl. auch die Literaturangaben 59-73 in Lit.Zit. 5 sowie J.F. Mulligan, J.chem.Physics 19, 1428 (1951).

** vgl. auch die Literaturangaben 49, 68, 75-78 in Lit.Zit. 5.

*** vgl. auch die Literaturangaben 49, 79-91 in Lit.Zit. 5.

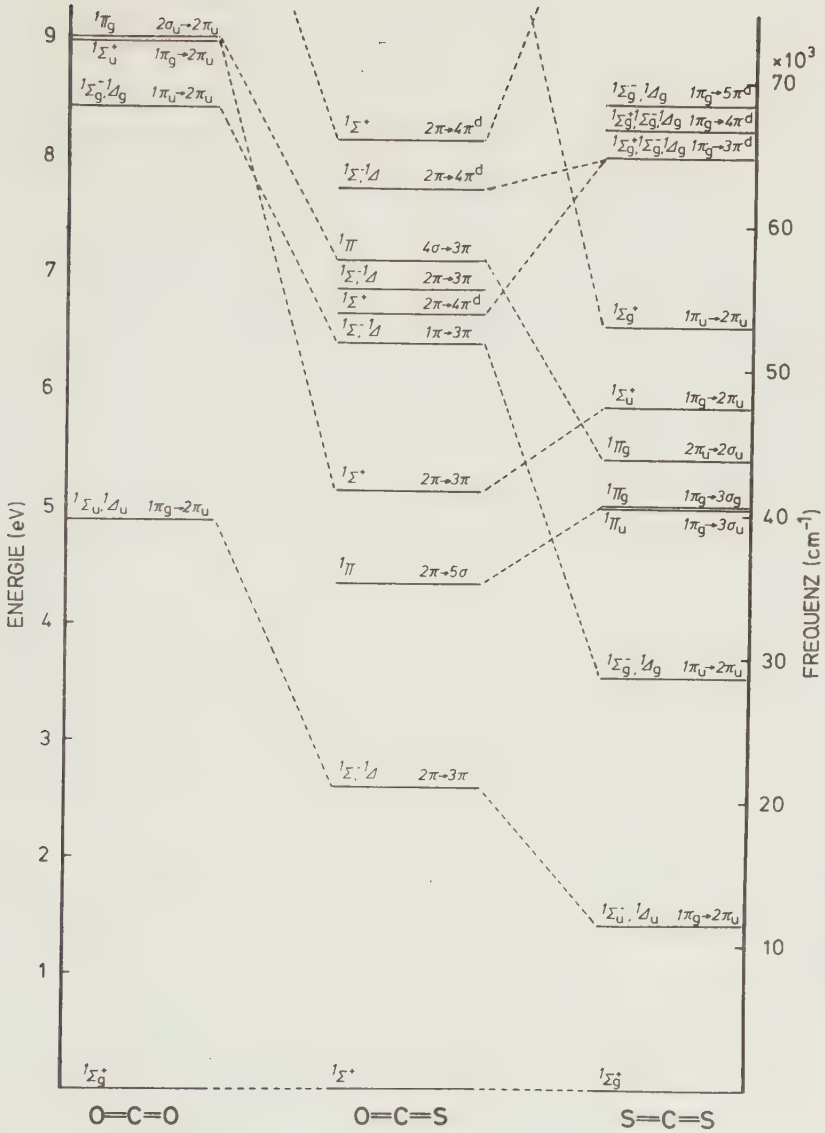


Abb.6. CNDO-CI-Termschema für Kohlendioxid, Kohlen-
oxisulfid und Schwefelkohlenstoff

Insgesamt führt somit der sukzessive Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel in der Reihe CO_2 , COS , CS_2 zu einer Anhebung des $1\pi_g$ -Orbitals um 3.7 eV, während das $2\pi_u$ -Orbital um 2.2 eV abgesenkt wird. In einem Einelektronenschema wäre somit eine bathochrome Verschiebung der $\pi \longrightarrow \pi^*$ -Hauptbande um ~ 5.9 eV zu erwarten. Die experimentell beobachtete Verringerung der $\pi \longrightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie beträgt jedoch nur 3.34 eV und wird rechnerisch durch das CI-Modell relativ gut wiedergegeben. Aus den CNDO-Rechnungen ist ferner zu entnehmen, daß die $1\sum_u^+ \pi \longrightarrow \pi^*$ -Zustände aus gemischten Konfigurationen ($\pi^x \longrightarrow \pi^{*x}$ mit $\pi^y \longrightarrow \pi^{*y}$) hervorgehen. Die Ergebnisse der Tab.7 sind in einem Termschema (Abb.6) zusammengefaßt, welches die Energieänderungen der angeregten Singulett-Zustände der verglichenen Systeme CO_2 , COS und CS_2 enthält.

8.4 Alkylisocyanat, Alkylisothiocyanat und Dialkylcarbodiimid

Abschließend soll kurz auf die PE- und UV-Spektren der Alkylderivate des Isocyanats, Isothiocyanats und Carbodiimids eingegangen werden. Tert.-Butylisocyanat und Di-tert.-Butylcarbodiimid wurde bereits im Vergleich mit entsprechenden Sulfinylamin- und Schwefeldiimid-Derivaten diskutiert. Abb.4 (7.2) enthält die PE-Spektren, Abb.10 (7.2) die UV-Spektren dieser Derivate. Um den Einfluß eines Austausches von Sauerstoff gegen Schwefel im Isocyanat zu zeigen, seien in Abb.7 die PE-Spektren der tert.-Butylverbindungen des Isocyanats und Isothiocyanats einander gegenübergestellt. Die zugehörigen vertikalen Ionisierungsenergien - ergänzt durch inzwischen publizierte PE-Daten für HNCO , HNCS und die Methylderivate ^{33, 34} - enthält Tab.8; die angegebenen Orbital-

energien wurden wiederum nach dem modifizierten CNDO-CI-Modell mit bekannten Strukturparametern ³⁵, * berechnet.

Wie ersichtlich bleibt die Orbitalreihenfolge in den verglichenen Isocyanat- und Isothiocyanatderivaten im wesentlichen erhalten; die Ionisierungsenergien der Schwefelverbindungen sind jedoch erwartungsgemäß niedriger als die der Sauerstoffverbindungen. Des weiteren tritt in der Reihe $R=H$, CH_3 , $C(CH_3)_3$ eine zunehmend hyperkonjugative Destabilisierung ein. Die beiden höchsten besetzten Molekülorbitale a'' und a' - im Kohlendioxid entartet ($1\pi_g$) - spalten aus Symmetriegründen auf, wobei der zentrale Kohlenstoff geringfügige Koeffizientenbeiträge erhält (7., Abb.3). Die Aufspaltung beträgt maximal 0.8 eV, nimmt bei Variation von R (H , CH_3 , $C(CH_3)_3$) ab und ist in der Schwefelreihe geringer als in der der Isocyanate. In PF_2NCO ($IE_\pi=11.05$ eV) und PF_2NCS ($IE_\pi=10.2$ eV) ³⁶ sowie in SiH_3NCO ($IE_\pi=11.10$ eV) und SiH_3NCS ($IE_\pi=9.54$ eV) ³³, ³⁴ läßt sich hingegen keine a''/a' -Aufspaltung mehr beobachten; einen Hinweis auf die Ionisierung zweier Orbitale - zumindest im Falle der PF_2 -Verbindungen - liefert jedoch die ausgeprägte Unsymmetrie der ersten Bande. Für die SiH_3 -Verbindungen könnte die fehlende Auf-

* HNCO: $CO=1.207 \text{ \AA}$, $NC=1.171 \text{ \AA}$, $NH=0.987 \text{ \AA}$, $\angle HNC=128^\circ$; CH_3-NCO : $CO=1.18 \text{ \AA}$, $NC=1.19 \text{ \AA}$, $1.47 \text{ \AA}$, $CH=1.09 \text{ \AA}$, $\angle CNC=125^\circ$; $(CH_3)_3C-NCO$: $CO=1.18 \text{ \AA}$, $NC=1.19 \text{ \AA}$, $1.47 \text{ \AA}$, $CC=1.54 \text{ \AA}$, $CH=1.09 \text{ \AA}$, $\angle CNC=140^\circ$; HNCS: $CS=1.561 \text{ \AA}$, $NC=1.216 \text{ \AA}$, $NH=1.013 \text{ \AA}$, $\angle HNC=130.5^\circ$; CH_3-NCS : $CS=1.56 \text{ \AA}$, $NC=1.22 \text{ \AA}$, $1.47 \text{ \AA}$, $CH=1.09 \text{ \AA}$, $\angle CNC=142^\circ$; $(CH_3)_3C-NCS$: $CS=1.56 \text{ \AA}$, $NC=1.22 \text{ \AA}$, $1.47 \text{ \AA}$, $CC=1.54 \text{ \AA}$, $CH=1.09 \text{ \AA}$, $\angle CNC=140^\circ$. Für das Kumulengerüst wurden 180° -Winkel (vgl. jedoch B.M.Rode, W.Kosmus und E.Nachbaur, Chem.Phys.Letters 17, 186 (1972); H. Oberhammer, Z.Naturforsch. 26a, 280 (1971)) eingesetzt und für Alkylgruppen üblicherweise Tetraederwinkel von 109.5° verwendet.

H-N=C=O				H-N=C=S			
$IE_V^{33,34} - \epsilon - 1^a) - \epsilon - 1^b)$				$IE_V^{33,34} - \epsilon - 1^{a,c}) - \epsilon - 1^{b,c})$			
11.62	11.31	11.21	2a'' (π)	9.94	9.97	9.82	2a'' (π)
12.30	12.29	12.15	6a' (π')	10.3	10.20	10.15	6a' (π')
15.8	15.25	16.35	5a' (π')	13.31	13.50	14.81	1a'' (π)
	15.45	17.05	1a'' (π)		13.90	14.52	5a' (π')
17.50	17.77	18.15	4a'	15.12	15.82	16.09	4a'
H ₃ C-N=C=O				H ₃ C-N=C=S			
$IE_V^{33,34} - \epsilon - 1^a) - \epsilon - 1^b)$				$IE_V^{33,34} - \epsilon - 1^{a,c}) - \epsilon - 1^{b,c})$			
10.67	10.59	10.34	3a'' (π)	9.37	9.54	9.31	3a'' (π)
11.20	11.32	11.01	8a' (π')	(9.60)	9.74	9.55	8a' (π')
14.7	14.70	15.54	7a' (π')	12.6	12.83	13.81	2a'' (π)
16.1	15.02	16.15	2a'' (π)		12.99	13.62	7a' (π')
16.7	17.05	17.37	6a'	14.6	15.21	15.24	6a'
18.0	17.82	18.48	5a'	15.6	17.89	17.40	5a'
	17.90	18.62	1a'' (π)	17.5	18.06	17.61	1a'' (π)
					19.59	19.73	4a'
(H ₃ C) ₃ C-N=C=O				(H ₃ C) ₃ C-N=C=S			
$IE_V - \epsilon - 1^a) - \epsilon - 1^b)$				$IE_V - \epsilon - 1^{a,c}) - \epsilon - 1^{b,c})$			
10.13	10.30	10.03	7a'' (π)	9.04	9.37	9.12	7a'' (π)
10.57	11.01	10.64	13a' (π')		9.61	9.37	13a' (π')
12.22	13.41	13.24	6a'' (π)	12.18	12.39	12.69	12a' (π')
12.9	13.46	13.34	12a' (π')	12.77	12.45	12.94	6a'' (π)
13.4	14.59	14.45	11a'	13.6	13.77	14.18	5a'' (π)
13.83	14.74	14.67	5a'' (π)	14.43	14.03	14.16	11a'
14.07	14.86	15.68	10a'		14.44	14.46	10a'
14.78	14.94	16.02	4a'' (π)	15.65	14.90	14.90	4a'' (π)
15.78	17.18	17.71	3a'' (π)	16.86	15.98	15.86	9a'
16.53	17.27	17.61	9a'		17.25	17.56	3a'' (π)
	17.91	18.30	8a'		17.48	17.82	8a'
	18.63	18.95	2a'' (π)		18.77	19.12	2a'' (π)
a) $K\pi = 0.400$, b) $K\pi = 0.585$, c) unter Einschluß von $3d_g$							

Tab.8. Vertikale Ionisierungsenergien IE_V und CNDO-Orbitalenergien ϵ (eV) von Isoocyan- und Isothiocyanwasserstoff sowie ihrer Alkylderivate

spaltung auf einer angenäherten Linearität des Si-N=C=X -Gerüsts beruhen. Auch die Beobachtung geringerer Differenzen $\Delta a''/a'$ in der Schwefelreihe ließe sich z.T. mit Winkelunterschieden $\angle \text{R-N(CS)} > \angle \text{R-N(CO)}$ erklären. Im Bereich $> 11 \text{ eV}$ tritt in den PE-Spektren der Alkylderivate (Abb.7) eine Anhäufung von Alkyl- σ - und π -Banden auf, die sich qualitativ nicht mehr interpretieren lassen. Aus diesem Grunde kann in Alkylderivaten nicht mehr überprüft werden ob die zweite π -Gerüstionisierung ebenfalls in eine a'' - und a' -Komponente (vgl. 7., Abb.3) aufspaltet. Im HNC- und HNCS-Spektrum wurden zwar breite Banden beobachtet; eine weitere Zerlegung in Einzelpeaks gelang jedoch nicht. Die rechnerisch vorhergesagten $5a'/1a''$ - π -Aufspaltungen in H-N=C=X sind $< 0.4 \text{ eV}$ (vgl. Tab.8).

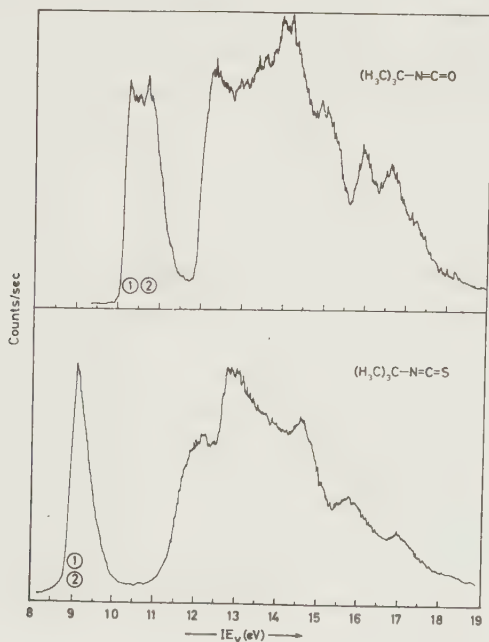


Abb.7. PE-Spektren des tert.-Butyl-
isocyanats und -isothiocyanats

Für alle $R-N=C=X$ -Verbindungen ist die Korrelation der Ergebnisse von CNDO-Modellrechnungen mit spektroskopischen Daten recht befriedigend. Der Effekt einer Schwefel-3d-Orbitalberücksichtigung ist wiederum gering; mit einem sp- und spd-Basissatz berechnete Orbitalenergien differieren um maximal 0.2 eV.

Das durch formal zweifache Substitution von Sauerstoff im Kohlendioxid mit N-tert.-Butylresten erhältliche Di-tert.-Butylcarbodiimid wurde bereits mit Di-tert.-Butylschwefeldiimid vergleichend diskutiert (7.); das zugehörige PE-Spektrum zeigt Abb.4 (7.2). Eine Aufspaltung der ersten PE-Bande ($IE_{\pi}=8.94$ eV) ist nicht zu beobachten. Verantwortlich hierfür mag z.T. der Verlust jeglichen Symmetrieelements beim Übergang von $H-N=C=N-H$ (C_2) zu $(CH_3)_3C-N=C=N-C(CH_3)_3$ sowie eine durch die sperrigen Alkylreste bedingte Aufweitung des $=N=C-R$ -Winkels sein. Nach CNDO-Modellrechnungen läßt sich eine Aufspaltung der in Kohlendioxid ($D_{\infty h}$) entarteten obersten besetzten π -Orbitale von 0.16 eV vorhersagen. Gegen höhere Ionisierungsenergien hin erschwert die im Vergleich zum entsprechenden Isocyanat verdoppelte Anzahl der σ - und π -Alkylionisierungen eine Lokalisierung der zugehörigen " π_u "-Orbitale. Die rechnerisch ermittelte " π_g "/" π_u "-Aufspaltung liegt bei 2.93 eV und sollte damit kleiner als der für CO_2 experimentell bestimmte Wert von 3.80 eV sein. Obwohl die zur π -Konjugation befähigten $p_{N-R}-\pi$ -Orbitale - durch induktive Effekte energetisch angehoben - enger bei den $p_C-\pi$ -Orbitalen liegen sollten, kommt es zu keiner stärkeren Aufspaltung als im Kohlendioxid. Ein möglicher Grund hierfür ist die durch Delokalisation der Molekülorbitale bedingte geringere Effektivität des Aufspaltungsmechanismus.

Die UV-Absorptionsbanden von tert.-Butylisocyanat, tert.-Butylisothiocyanat und Di-tert.-Butylcarbodiimid (Abb.8) sind in Tab.9 den

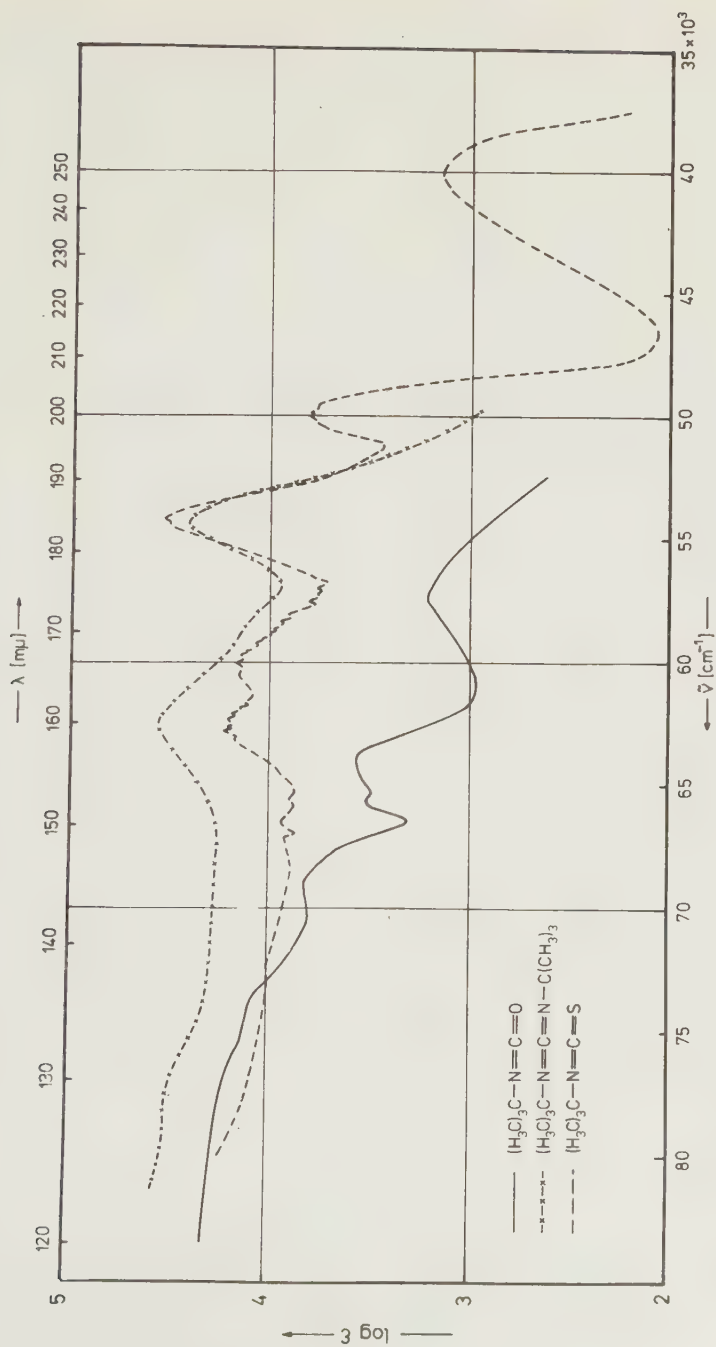


Abb. 8. Gasphasen-Vakuum-UV-Spektren von tert.-Butylisocyanat, tert.-Butylisothiocyanat und Di-tert.-Butylcarbodiimid

(H ₃ C) ₃ C-N=C=O						
$\bar{\nu}_{UV}$	ϵ	b)	$\bar{\nu}_{CNDO}^{a)}$	f	Φ_J^K	
57500	1500	¹ A''	38360	0.	-0.98(7a'' → 14a'')	
		¹ A'	42540	0.	-0.69(7a'' → 8a'')	
					0.68(13a' → 14a'')	
		¹ A''	45980	0.	0.98(13a' → 8a'')	
		¹ A'	70970	0.78	-0.67(13a' → 14a')	
					-0.59(7a'' → 8a'')	
64200	3500	¹ A''	75590	0.01	-0.58(7a'' → 15a'')	
					-0.57(7a'' → 17a'')	
		¹ A'	85210	0.26	0.77(13a' → 15a')	
65800	3000	¹ A''	87780	0.04	0.43(13a' → 17a')	
					0.76(7a'' → 15a'')	
69000	6400	¹ A'	90020	0.65	-0.50(7a'' → 18a'')	
74000	12000				0.76(12a' → 14a')	
					0.33(6a'' → 8a'')	
(H ₃ C) ₃ C-N=C=S						
$\bar{\nu}_{UV}$	ϵ		$\bar{\nu}_{CNDO}^{a,c)}$	f	Φ_J^K	
40000	1400	¹ A''	19080	0.	-0.99(7a'' → 14a'')	
		¹ A'	23620	0.	0.73(13a' → 14a'')	
					-0.67(7a'' → 8a'')	
		¹ A''	25880	0.	-0.99(13a' → 8a'')	
		¹ A''	38820	0.	0.99(7a'' → 15a'')	
		¹ A'	42190	0.03	0.96(13a' → 15a'')	
50000	6000	¹ A'	54600	0.51	0.43(7a'' → 14a'')	
					0.48(13a' → 14a'')	
					-0.44(12a' → 14a'')	
		¹ A''	54750	0.	0.78(6a'' → 14a'')	
					0.62(5a'' → 14a'')	
		¹ A''	55740	0.	0.87(12a' → 8a'')	
54300	30000				-0.37(11a' → 8a'')	
		¹ A''	55800	0.84	0.60(12a' → 14a'')	
					0.48(7a'' → 8a'')	
					0.42(13a' → 14a'')	
		¹ A''	58200	0.	-0.99(7a'' → 18a'')	
		¹ A'	58210	0.	1.00(7a'' → 10a'')	
62800	16000	¹ A'	62640	0.	0.99(13a' → 18a'')	
		¹ A''	62650	0.	1.00(13a' → 10a'')	
(H ₃ C) ₃ C-N=C=N-C(CH ₃) ₃						
$\bar{\nu}_{UV}$	ϵ		$\bar{\nu}_{CNDO}^{a)}$	f	d)	
54300	26000		42990	0.		
			43380	0.		
			46520	0.		
			66170	0.40		
			71300	0.		
			72300	0.93		
58000	11000		83110	0.03		
			84520	0.06		
a) $K_{\pi}=0.585$, b) Symmetrieordnung nach C _∞ , c) unter Einschluss von 3d _g -Orbitalen						
d) keine Symmetrieordnung möglich						

Tab.9. Vergleich der UV-Absorptionsmaxima $\bar{\nu}_{\text{UV}}$ (cm^{-1}), ϵ ($\text{Torr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) mit CNDO-CI-Anregungsenergien $\bar{\nu}_{\text{UV}}$ (cm^{-1}) und -Oszillatorstärken f für tert.-Butylisocyanat, tert.-Butylisothiocyanat und Di-tert.-Butylcarbodiimid

berechneten CNDO-CI-Anregungsenergien gegenübergestellt. Die bathochrome Verschiebung der intensiven, erlaubten $\pi \longrightarrow \pi^*$ -Übergänge in der Reihe tert.-Butylisocyanat, Di-tert.-Butylcarbodiimid, tert.-Butylisothiocyanat wird zwar durch die CI-Modellrechnungen wiedergegeben, doch sind die Ergebnisse nur für den Fall des Isothiocyanats auch numerisch befriedigend. Rein qualitativ unterscheiden sich die UV-Spektren der Alkyliso- bzw. -isothiocyanate nicht von denen der Isocyan- bzw. Isothiocyanwasserstoffsäuren³⁷⁻⁴¹. So kann man für die Alkylisocyanate eine vom Grad der Alkylsubstitution relativ unabhängige Lokalisierung der $\pi \longrightarrow \pi^*$ -Hauptbande um 70000 cm^{-1} , für die Alkylisothiocyanate um $50-55000\text{ cm}^{-1}$ vornehmen. In der Reihe Kohlendioxid, tert.-Butylisocyanat, Di-tert.-Butylcarbodiimid (vgl. 7.2, Abb.10) resultiert somit eine $\pi \longrightarrow \pi^*$ -Verschiebung von $\sim 15000\text{ cm}^{-1}$. Sie ist damit vergleichbar mit der in der schwefelanalogen Reihe Schwefeldioxid, tert.-Butylsulfinyllamin, Di-tert.-Butylschwefeldiimid beobachteten langwelligen $\pi \longrightarrow \pi^*$ -Verschiebung von 13300 cm^{-1} (vgl. 7.2, Tab.4). Die Zuordnung relativ intensiver Vorbanden (Abb.8) ist nicht zweifelsfrei möglich, da es anhand mehrerer Untersuchungen naheliegt starke Abweichungen von der Linearität des -N=C=X- Chromophors sowie Aufweitungen des =C=N-R- Winkels im angeregten Zustand anzunehmen^{39, 42-44}. Die Beeinflussung der Anregungsenergien durch Einbeziehung von Schwefel-3d-Orbitalen ist wie im Falle von CS_2 für eine numerisch gute Reproduktion der gemessenen Vorbanden von tert.-Butylisothiocyanat verantwortlich.

8.5 Der Parameter $K\pi$ im modifizierten CNDO-CI-Verfahren

Die nach einem Vorschlag von MULLIKEN ⁴⁵ separierte Behandlung der Resonanzintegrale $\beta_{\mu\nu}^\sigma$ und $\beta_{\mu\nu}^\pi$ für σ - und π -Bindungen wurde von DEL BENE und JAFFE ⁴⁶ in den CNDO-Formalismus einbezogen und bei der Berechnung von Kohlenstoff- π -Systemen verwendet. Als brauchbarer Kompromißwert erwies sich $K\pi = 0.585$ und $K\sigma = 1.000$. Die in 2.2 bereits aufgeführten Nichtdiagonalelemente $F_{\mu\nu}$ (10) der Hartree-Fock-Matrix werden dementsprechend für σ - und π -Wechselwirkungen durch $K\sigma$ und $K\pi$ korrigiert, die Diagonalelemente $F_{\mu\mu}$ (9) unverändert beibehalten.

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) + [(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1)\gamma_{AA}] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B)\gamma_{AB} \quad (9)$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\beta_A^\sigma + \beta_B^\sigma) K_{\sigma,\pi} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad (10)$$

$K\pi < 1.0$ verhindert eine zu starke Aufspaltung der π -Orbitalenergien durch Reduzierung der $p\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkung. So beträgt die e_{1g}/a_{2u} -Differenz (ΔE_π) des Benzols (Abb.9) für $K\pi = 1.0 \sim 9.5$ eV,

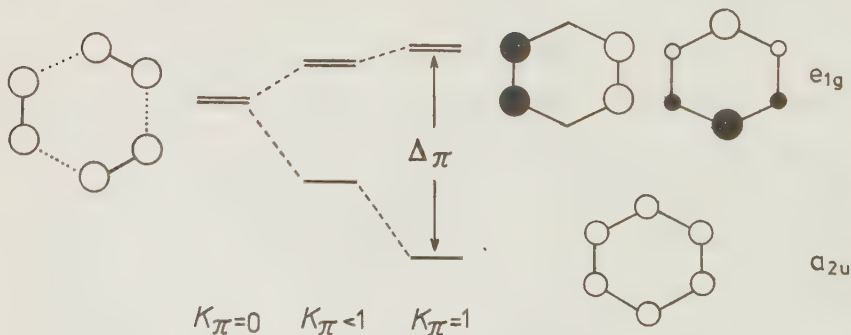
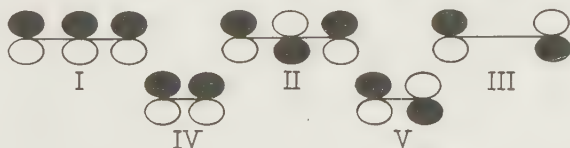


Abb.9. Formale Ableitung der e_{1g}/a_{2u} - π -Aufspaltung des Benzols durch Wechselwirkung dreier Äthylene

für $K\pi = 0.585$ dagegen 4.7 eV und liegt damit näher am PE-spektroskopischen Wert von ~ 3.1 eV.⁴⁷ Eine noch stärkere Verringerung und Anpassung an den experimentellen Wert würde allerdings die gleichzeitig befriedigende Wiedergabe der UV-spektroskopischen Anregungsenergien durch CNDO-CI-Rechnungen merklich verschlechtern, da auch unbesetzte π^* -Orbitale in gleicher Weise beeinflusst werden. In Analogie zum Benzol wird auch die $1e''/1a_2''$ - π -Aufspaltung in Borazin ($\Delta E\pi = 2.74$ eV) mit 2.7 eV nur mit $K\pi = 0.585$ rechnerisch gut reproduziert⁴⁷.

Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit erwies es sich mehrmals als unumgänglich $K\pi$ zu variieren, da eine Dreizentren- π -Wechselwirkung bei orthogonal gekoppelten kleinen π -Systemen wie CO_2 , COS, CS_2 (vgl. 8.3) aber auch Keten (vgl. 8.2) zur Reproduktion von Orbitalreihenfolgen und -energien eine Verringerung des Standardwertes ($0.585 > K\pi > 0.400$) erforderte. Offensichtlich werden bei den in Kumulenen vorliegenden extrem verkürzten Abständen Dreizentren- π -Wechselwirkungen (I, II) durch das Modell überbewertet.



Dies wird besonders deutlich in linearen Kumulenen $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$ mit X/Y als Heteroatom, in denen die Zentren X und Y relativ große Koeffizientenbeiträge aufweisen und damit eine effektivere Wechselwirkung ermöglichen. In die Nebendiagonalelemente der Hartree-Fock-Matrix gehen bei Vorliegen von Molekülorbitalen des Typs I und II $K\pi$ -Änderungen über $F_{\mu\nu}(\text{XC})$ und $F_{\mu\nu}(\text{CY})$ relativ zu IV und V mit doppeltem Gewicht ein. Um eine übertriebene Stabilisierung von I

bzw. Destabilisierung von II, die zu falschen Orbitalreihenfolgen und unbefriedigenden π -Orbital- und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien führt, zu verhindern wurde $K\pi$ in der Regel mit 0.400 eingesetzt. Dies führt zu einer Abschwächung der π -Wechselwirkung und damit zu realistischeren Aufspaltungsschemata. Orbitale des Typs III werden hierbei wie reine $p\pi$ -Atomorbitale behandelt.

Zweifelloos ist die Einführung eines weiteren empirischen Parameters ($K\pi$) nicht voll befriedigend. Bei einer Verbesserung des in dieser Form zur Reproduktion und Interpretation von Ionisierungs- und Anregungsenergien recht brauchbaren Verfahrens wäre allerdings auch die Einbeziehung einer Korrelation von $K\pi$ und geeigneten Molekülparametern (z.B. Bindungsabständen) zu untersuchen.

LITERATUR

- 1 I.H.Hillier und V.R.Saunders, Mol.Physics 22, 193 (1971).
- 2 W.Strack, Diplomarbeit Univ. München 1969.
- 3 J.N.Murrell, 'Elektronenspektren organischer Moleküle', Bibliographisches Institut Mannheim (1967); vgl. auch: R.Hoffmann, Tetrahedron 22, 521 (1966); H.Fischer und N.Fischer, Chem.Ber. 100, 755 (1967); R.J.Buenker, J. chem.Physics 48, 1368 (1968); Y.A.Kruglyak und G.G. Dyadyusha, Theoret.chim.Acta (Berl.) 10, 23 (1968); 12, 18 (1968); I.A.Misurkin und A.A.Ovchimikov, Theoret.chim. Acta (Berl.) 13, 115 (1969).
- 4 G.Herzberg, 'Molecular Spectra and Molecular Structure', III: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, D.Van Nostrand, Princeton (1966).
- 5 vgl. die inzwischen erschienene Arbeit: J.W.Rabalais, J. M.McDonald, V.Scherr und S.P.McGlynn, Chem.Reviews 71, 73 (1971).
- 6 D.W.Turner, C.Baker, A.D.Baker und C.R.Brundle, 'Molecular Photoelectron Spectroscopy', Wiley Interscience, London (1970).
- 7 L.H.Sutcliffe und A.D.Walsh, J.chem.Soc. 1952, 899; J. chem.Physics 19, 1210 (1951).
- 8 G.Häflinger, Fortschr.chem.Forschung 28, 1 (1972); E. Heilbronner, Tetrahedron Letters 1964, 1923.
- 9 R.Hoffmann, A.Imamura und G.D.Zeiss, J.Amer.chem.Soc. 89, 5215 (1967); R.Bosche, A.S.Dreiding und E.Heilbronner, J.Amer.chem.Soc. 92, 123 (1970); A.Tajiri und T.Nakajima, Tetrahedron 27, 6089 (1971); M.J.Goldstein und R.Hoffmann, J.Amer.chem.Soc. 93, 6194 (1971).

- 10 H.E.Simmons und T.Fukuyama, J.Amer.chem.Soc. 89, 5208
(1967).
- 11 V.Weidner und A.Schweig, Angew.Chem. 84, 551, 550 (1972).
- 12 R.G.Parr und G.R.Taylor, J.chem.Physics 19, 497 (1951);
J.Serre, J.Chim.Physics 53, 284 (1956).
- 13 W.T.Borden, J.chem.Physics 45, 2512 (1966).
- 14 J.Del Bene und H.H.Jaffé, J.chem.Physics 50, 1126 (1969).
- 15 H.Bock, G.Wagner und J.Kroner, Tetrahedron Letters 1971,
3713.
- 16 W.C.Price, J.P.Teegan und A.D.Walsh, J.chem.Soc. 1951, 920.
- 17 R.N.Dixon und G.H.Kirby, Trans.Farad.Soc. 62, 1406 (1966).
- 18 R.N.Jones und C.Sandorfy, 'Techniques of Organic Chemistry',
IX: Chemical Application of Spectroscopy, Wiley Interscience
(1971).
- 19 vgl. auch die Zuordnungsversuche mit Hilfe von PPP-Rech-
nungen: R.N.Dixon und G.H.Kirby, Trans.Farad.Soc. 62, 1406
(1966), sowie ab initio-Rechnungen: J.H.Letcher und M.L.
Unland, J.chem.Physics 50, 2185 (1969).
- 20 R.G.W.Norrish, H.G.Crone und O.Saltmarsh, J.chem.Soc. 1933,
1533.
- 21 vgl. auch J.F.Mulligan, J.chem.Physics 19, 347 (1951); 21,
761 (1953); R.J.Buenker, S.D.Peyerimhoff, J.chem.Physics
46, 1707 (1967); A.D.McLean, J.chem.Physics 32, 1595
(1960); 38, 1347 (1963).
- 22 D.W.Turner und D.P.May, J.chem.Physics 46, 1156 (1967);
M.I.Al-Joboury, D.P.May und D.W.Turner J.chem.Soc. 1965,
6350.
- 23 C.R.Brundle und D.W.Turner, Int.J.Mass Spectrom.Ion Physics
2, 195 (1969).

- 24 C.J.Ballhausen und H.B.Gray, 'Molecular Orbital Theory', Benjamin, New York (1965); A.D.Walsh, J.chem.Soc. 1953, 2289.
- 25 W.A.Bingel, 'Theorie der Molekülspektren', Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1967).
- 26 J.M.Sichel und M.A.Whitehead, Theoret.chim.Acta (Berl.) 11, 239 (1968).
- 27 J.N.Murrell und A.J.Harget, 'Semiempirical Self-Consistent-Field Molecular Orbital Theory', Wiley, London (1972).
- 28 K.Nishimoto und N.Mataga, Z.Physik.Chemie 12, 335 (1957); 13, 140 (1957).
- 29 K.Ohno, Theoret.chim.Acta (Berl.) 2, 219 (1964).
- 30 vgl. loc.cit. 22-23 sowie A.C.Frost, S.T.Lee und C.A. Mc Dowell, Chem.Phys.Letters 17, 153 (1972).
- 31 R.N.Dixon, Discuss.Farad.Soc. 35, 105 (1963).
- 32 H.W.Kroto und D.P.Santry, J.chem.Physics 47, 2736 (1967).
- 33 J.H.D.Eland, Phil.Trans.Roy.Soc.Lond. A 268, 87 (1970).
- 34 S.Cradock, E.A.V.Ebsworth und J.D.Murdoch, J.chem.Soc. Faraday II 68, 86 (1972).
- 35 L.E.Sutton, 'Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions', Special Publications No. 11 and 18, Chemical Society, London (1958, 1965); vgl. auch: D.W.W.Anderson, D.W.H.Rankin und A.Robertson, J.Mol.Struct. 14, 385 (1972); W.M.Salathiel und R.F.Curl, J.chem.Physics 44, 1288 (1966); R.G.Lelt und W.H.Flygare, J.chem.Physics 47, 4730 (1967).
- 36 S.Cradock und D.W.H.Rankin, J.chem.Soc. Faraday II 68, 940 (1972).

- 37 J.W.Rabalais, J.R.McDonald und S.P.McGlynn, *J.chem.Physics*
51, 5095, 5103 (1969).
- 38 J.R.McDonald, V.M.Scherr und S.P.McGlynn, *J.chem.Physics*
51, 1723 (1969).
- 39 R.N.Dixon und G.H.Kirby, *Trans.Farad.Soc.* 64, 2002 (1968).
- 40 W.J.Balfour, R.F.Whitlock, V.V.Bhujle, D.R.Rao und C.N.R.
Rao, *J.Mol.Spect.* 42, 577 (1972).
- 41 C.N.R.Rao, J.Ramachandran und S.Somasekhara, *Curr.Sci.India*
27, 474 (1958).
- 42 M.S.Gordon und H.Fischer, *J.Amer.chem.Soc.* 90, 2471 (1968).
- 43 D.R.Williams und R.Damrauer, *Chem.Comm.* 1969, 1381.
- 44 J.M.Lehn und B.Munsch, *Theoret.chim.Acta (Berl.)* 12, 91
(1968); R.Bonaccorsi, C.Petrongolo, E.Scrocco und J.Tomasi
J.chem.Physics 48, 1500 (1968).
- 45 R.S.Mulliken, *J.phys.Chem.* 21, 767 (1953).
- 46 J.Del Bene und H.H.Jaffé, *J.chem.Physics* 48, 1807 (1968).
- 47 J.Kroner, D.Proch, W.Fuß und H.Bock, *Tetrahedron* 28, 1585
(1972).

9. Zusammenfassung

"Freie" oder "nichtbindende" Elektronenpaare und ihre Wechselwirkungsmöglichkeiten sind wesentlich für eine Interpretation der Photoelektronen(PE)- und UV-Spektren von Di-, Tri- und Tetra- ketonen im niederenergetischen Bereich. Entgegen früheren An-

nahmen spalten n-Elektronen-
paare je nach Symmetrie des
entsprechenden Orbitals durch
Delokalisierung über das σ -
Gerüst beträchtlich auf. Dies
wird durch die Form der ersten
PE-Banden sowie durch Modell-
rechnungen bestätigt. Die
Aufspaltungsmuster folgen
einem von HOFFMANN entwickelten
"through bond"-Konzept (Abb.1),
nach dem n-Orbitale mit geeig-
neten σ_{CC} -Gerüstorbitalen
beträchtlich mischen. Die
Größe dieser Wechselwirkung
läßt sich experimentell durch
Analyse der PE-Spektren,
rechnerisch durch numerische
Reproduktion der Ionisierungs-

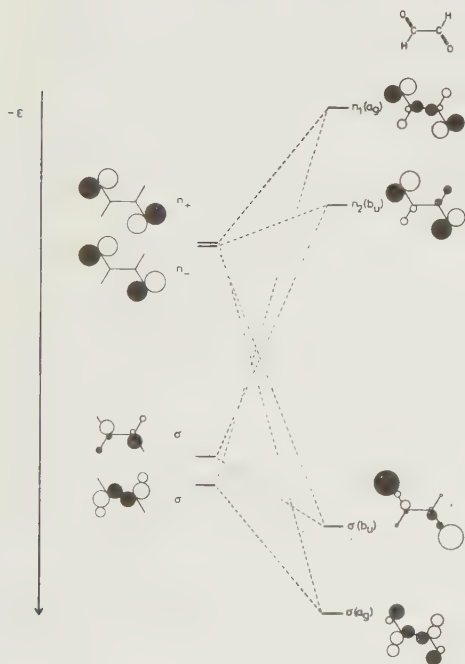


Abb.1. "Through bond"-Wechsel-
wirkung in Diketonen

energiewerte verifizieren. Nach Bandenform und Elektronendichte-
diagrammen nimmt weiterhin die Delokalisation bei Vergrößerung

des Alkylsubstituenten zu: Variation der Substituenten $R=CH_3$, $CH(CH_3)_2$, $C(CH_3)_3$ führt sowohl bei Di- als auch bei Triketonen zu Intensitätsabnahme und Verbreiterung der ersten n-Bande. In gleicher Weise werden die zugehörigen Triketon-n-Ionisierungsenergien durch induktive und hyperkonjugative Donatoreffekte und möglicherweise sterische Effekte von 9.52 eV über 9.04 eV auf 9.00 eV erniedrigt. Mit steigender Zahl wechselwirkungsfähiger n-Orbitale nimmt ihre Aufspaltung von ~ 1.5 - 1.9 eV in Diketonen über ~ 2.8 eV in Triketonen bis > 3 eV in Tetraketonen zu. Diese beträchtliche Delokalisierung der n-Orbitale, welche ohne n/ σ -Wechselwirkung entartet vorliegen sollten, zeigt weiterhin, daß die Valenzstrichschreibweise für freie Elektronenpaare mit der darin implizierten Annahme strenger Lokalisierung eine grobe Vereinfachung darstellt.

Die Geometrie von Phenylalkyldiketonen, Triketonen und Tetraketonen ist unbekannt. Der Versuch aus den n-Ionisierungsenergien der Polyketone Informationen über mögliche Verdrillungen der Carbonylkette zu erhalten mißlang, da sich nach Modellrechnungen n-Orbitale in ihrer energetischen Lage als relativ verdrillungs-unempfindlich erwiesen. Auch die PE-Spektren planar fixierter cyclischer Derivate tragen nicht zu einer Klärung dieser Frage bei. Tieferliegende π -Orbitale, die sensibel auf Verdrillungen reagieren, ließen sich andererseits nicht mit Sicherheit zuordnen, da sie im Bereich intensiver Alkylbanden zu erwarten sind.

Aus diesem Grunde wurde versucht durch Modellrechnungen Aussagen über bevorzugte Konformationen der Polyketone zu erhalten. So wurde zunächst die Empfindlichkeit verschiedener σ/π -Näherungs-

verfahren (MINDO/1, MINDO/2, CNDO/2) auf sterisch erzwungene Verdrillungen um die CC-Gerüstachsen in der Reihe der Dialkyl- und Arylalkyldiketone anhand berechneter Orbital- und Gesamtenergien getestet. Die Zuverlässigkeit der theoretischen Aussage wurde an PE-Spektren und Literaturdaten überprüft. Insbesondere das MINDO/2-Modell scheint hiernach extreme sterische Hinderungen über eine im Vergleich zum klassischen Punktladungsmodell $Z_A Z_B / R_{AB}$ veränderte Kern-Kern-Abstoßung $Z_A Z_B / \gamma_{AB}$ durch steileren Verlauf der Potentialkurven bei Annäherung von Kernen im Bereich geringer interatomarer Bindungsabstände besser zu berücksichtigen.

Die gewonnenen plausiblen Ergebnisse veranlaßten uns die Geometrieminimierung unter vereinfachenden Annahmen auch auf Tri- und Tetraketone auszuweiten. In beiden Verbindungsklassen resultiert nach dem MINDO/2-Verfahren eine jeweils gegenläufige Verdrillung der CO-Gruppen, entsprechend einer Helixkonformation (Abb.2). Der Helixradius ist vorbehaltlich korrekter Modellaussagen deutlich größer als in Polyäthylen und Polytetrafluoräthylen.

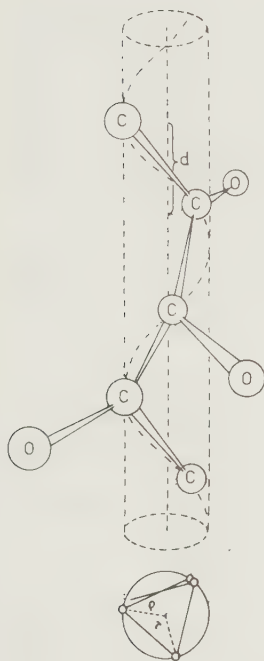


Abb.2. Helix-Konformation von
Polyketonen

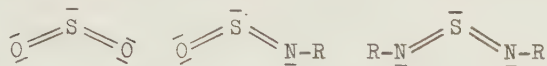
Änderungen der Konformationsenergien bei Verdrillung lassen sich graphisch übersichtlich durch Energiehyperflächendiagramme veranschaulichen. Die hieraus entnehmbaren numerischen Energiedifferenzen sind möglicherweise übertrieben und sollten in Anbetracht des groben semiempirischen Modells nicht überbewertet werden. Sie können bis zu einer experimentellen Bestätigung nur Anhaltspunkte für Energieunterschiede einzelner Konformerer liefern.

Weitere ebenfalls mehr qualitative Aussagen zur Konformation der Triketone werden aus den UV-Lösungsspektren offenkettiger und cyclischer Derivate abgeleitet und mit Hilfe des modifizierten CNDO-CI-Modells sowie des Einelektronen-EHT-Modells interpretiert. Die Spektren zeichnen sich durch eine vom Substituenten relativ unabhängige Lage des ersten $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs aus ($\bar{\nu}_{UV} \approx 22000 \text{ cm}^{-1}$). Die Diskussion führt zu dem Schluß, daß die ersten angeregten Zustände der offenkettigen Triketone weitgehend planar sein dürften und erhebliche Geometrieumordnungen während der elektronischen Anregung ablaufen.

Insgesamt wurden 20 Di-, Tri- und Tetraketone dargestellt und ihre PE- und UV-Spektren aufgenommen. Dimethyltriketon (Pentantrion-(2.3.4)) wurde erstmals in reiner, Tetramethylcyclopentantrion-(2.3.4) erstmals in wasserfreier Form isoliert und charakterisiert.

Die nach dem modifizierten CNDO-Modell berechneten Orbitalenergien lassen sich in allen Fällen numerisch vorzüglich mit PE-spektroskopischen Ionisierungsenergien korrelieren (vgl. Abb.3).

In den PE- und UV-Spektren gewinkelter Thiokumulene



beobachtete Unterschiede gegenüber ihren linearen Kohlenstoff-analoga legen die Annahme von "Schwefel-3d-Orbitaleffekten" nahe. Dies bestätigen die mit einem spd-Basisatz durchgeführten modifizierten CNDO-Rechnungen. Die Orbitalreihenfolge der durch =N-Alkylfunktionen ausgezeichneten Vertreter errechnet sich abweichend von SO₂ (a₁, a₂(π), b₂) für RNSO und RNSNR zu a₂(π), a₁, b₂, wobei in der gleichen Reihenfolge abnehmende Destabilisierung bei =N-Alkylsubstitution erfolgt. Ebenso wie bei den Polyketonen erschien es interessant die Delokalisation der freien S- bzw. O-/N-Elektronenpaare zu studieren. Wie sich dabei zeigen läßt, wird diese durch d-Orbitale so verstärkt, daß sich sogar der Orbitalcharakter des a₂(π)-Orbitals von Schwefeldioxid von nichtbindend nach stark bindend verändert. Weiterhin können die aus Röntgenphotoelektronen(ESCA)-Spektren gewonnenen S_p^{3/2}- und N_{1s}-Bindungsenergien befriedigend mit CNDO-Ladungsdichten korreliert werden, wodurch ein Ladungsausgleich über Schwefelakzeptorfunktionen bestätigt wird. Durch die Einbeziehung von Schwefel-3d-Orbitalen werden die Vakuum-UV-Spektren der Thiokumulene mittels des modifizierten CNDO-CI-Verfahrens auch numerisch adäquat wiedergegeben. Die langwellige Verschiebung des intensiven π→π*(¹B₂)-Absorptionsmaximums um 12900 cm⁻¹ in der Reihe Schwefeldioxid, tert.-Butylsulfinyllamin und Di-tert.-Butylschwefeldiimid läßt sich qualitativ durch Walsh-Diagramme und quantitativ durch eine CI-Rechnung beschreiben. Insgesamt erweist sich das modifizierte CNDO-Modell mit einer spd-Basis

als wertvolle Hilfe bei der Interpretation der Elektronenstruktur von Thiokumulenen.

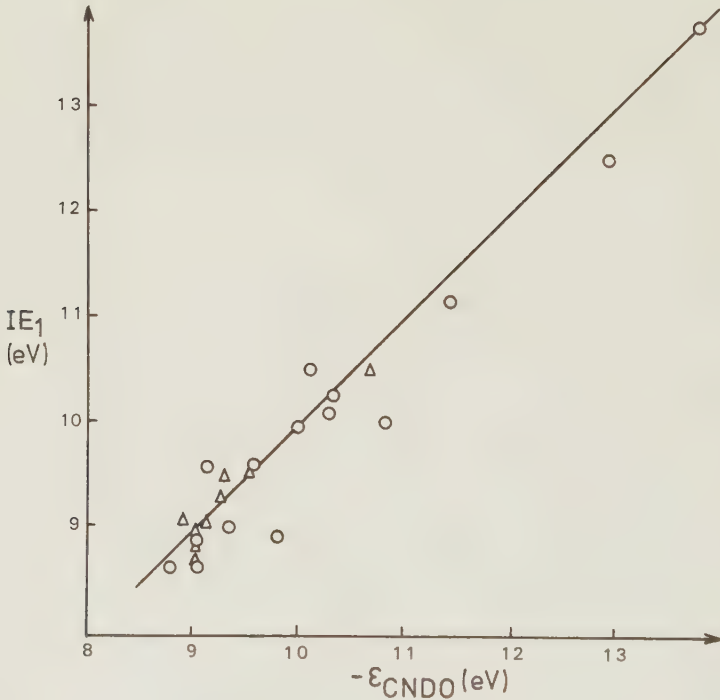


Abb. 3. Korrelation berechneter und gemessener erster Ionisierungsenergien IE_1 von Polyketonen (Δ) und Heterokumulenen (O)

In einem abschließenden Kapitel werden die mit einem Zweistrahlenspektrographen im Bereich $< 80000 \text{ cm}^{-1}$ neu vermessenen Gasphasen-Vakuum-UV-Spektren sowie die PE-Spektren der linearen Kohlenstoffkumulene Allen, Keten, Isocyanat, Isothiocyanat, Carbodiimid, bzw. ihre Alkylderivate, sowie Kohlendioxid, Kohlenoxisulfid und Schwefelkohlenstoff vergleichend diskutiert. Wechselwirkungen

endständiger sp^2 -Zentren über den zentralen sp -Kohlenstoff lassen sich zu 0.2 eV (Allen) und 0.9 eV (Keten) abschätzen. Der Effekt von Schwefel-3d-Orbitalen auf Orbitalenergien ist in COS und CS₂ im Gegensatz zu Verbindungen mit zentralem Schwefelatom (SO₂, RNSO, RNSNR) gering; Anregungsenergien gewinkelter und linearer Kumulene mit Schwefel als Substituenten unterliegen demgegenüber größeren Einflüssen. Die Qualität des zur Berechnung stets eingesetzten modifizierten CNDO-Verfahrens zeigt die Korrelation der Abb.3, die sämtliche im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen umfaßt.

Lebenslauf

Walter Strack, geb. am 13. Januar 1944 in Feilnbach / Kreis
Bad Aibling

Eltern: Egon Strack, Kaufmann
Ilse Glauer, geb. Junginger

Ausbildung:

1950 - 1954	Volksschule in Mindelheim
1954 - Juni 1963	Oberrealschule der Maristen-Schulbrüder in Mindelheim, Abschluß mit Abitur
Wintersemester 1963	Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilian-Universität in München
Oktober 1966	Diplom-Vorprüfung in Chemie
August 1968 bis Juni 1969	Diplom-Hauptprüfung in Chemie sowie Anfertigung der Diplomarbeit
September 1969 bis November 1972	Anfertigung der vorgelegten Dissertation unter der Anleitung von Dr. Jürgen Kroner im Institut für Anorganische Chemie der Universität München

